

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

STANOVENÍ TĚŽKÝCH POLYAROMÁTŮ V ODPADNÍCH VODÁCH
ZÁVODU DEZA

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. DANIELA ZÁTOPKOVÁ

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

STANOVENÍ TĚŽKÝCH POLYAROMÁTŮ V ODPADNÍCH VODÁCH ZÁVODU DEZA

DETERMINATION OF LARGE POLYAROMATICS IN WASTE WATERS OF DEZA FACTORY

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. DANIELA ZÁTOPKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. JOSEF ČÁSLAVSKÝ, CSc.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0293/2008	Akademický rok: 2008/2009
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Bc. Daniela Zátopková	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí diplomové práce:	doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.	
Konzultanti diplomové práce:		

Název diplomové práce:

Stanovení těžkých polyaromátů v odpadních vodách závodu DEZA

Zadání diplomové práce:

1. Provedení literární referše zaměřené na sledování výskytu těžkých PAHs (s molekulovou hmotností více než 278 amu) ve složkách životního prostředí
2. Výběr optimálního analytického postupu pro stanovení těžkých polyaromátů v technologických odpadních vodách vznikajících při zpracování černouhleného dehtu
3. Vzorkování a analýza vzorků technologických a odpadních vod ze závodu DEZA Valašské Meziříčí, se zaměřením na sledování změn v jednotlivých stupních technologie čištění
4. Přehledné zpracování výsledků

Termín odevzdání diplomové práce: 22.5.2009

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Daniela Zátopková
Student(ka)

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.10.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Těžké polycyklické aromatické uhlovodíky s molekulovou hmotností nad 278 amu jsou poměrně zřídka předmětem studia, přestože některé látky z této skupiny jsou prokázané karcinogeny. Tyto látky se řadí mezi persistentní organické látky a jsou považovány za nebezpečné kontaminanty životního prostředí.

Práce je zaměřena na zhodnocení výskytu těžkých polyaromátů v technologických a odpadních vodách produkovaných při zpracování černouhelného dehtu v závodu DEZA Valašské Meziříčí. Bude optimalizována metoda jejich stanovení, založená na využití kapalinové chromatografie v systému obrácených fází s nevodným gradientem při využití UV-VIS a fluorescenční detekce. S využitím této metody budou sledovány změny složení těžkých polyaromatických uhlovodíků v průběhu čištění odpadních vod.

ABSTRACT

Large polycyclic aromatic hydrocarbons with molecular mass exceeding 278 Da are rarely object of study, in spite of the fact that some compounds from this group are proved carcinogens. These compounds belong to the group of persistent organic compounds and they are considered as dangerous environmental contaminants.

Diploma thesis is focused on the evaluation of the occurrence of large PAHs in technological and waste waters produced in black pitch processing in the DEZA Valašské Meziříčí factory. The method of their analysis based on reversed-phase liquid chromatography with non-aqueous gradient; UV-VIS and fluorescence detection will be used. This method will enable the study of changes of large PAHs distribution at various stages of waste water treatment process.

KLÍČOVÁ SLOVA

těžké PAHs, technologické odpadní vody, čištění odpadních vod

KEYWORDS

large PAHs, technological waste waters, cleaning of the waste waters

ZÁTOPKOVÁ, D. *Stanovení těžkých polyaromátů v odpadních vodách závodu DEZA*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 89 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu své diplomové práce doc. Ing. Josefu Čáslavskému, CSc. za věnovaný čas, cenné rady a připomínky při jejím zpracování. Současně bych ráda poděkovala prof. RNDr. Miladě Vávrové, CSc. za umožnění měření na VFU Brno a Ing. Bedřichu Hrabcovi za umožnění odběru odpadní vody v podniku DEZA a.s. Velký dík patří Ing. Ludmile Mravcové za pomoc v laboratoři.

Velice děkuji svým rodičům a partneru Michalu Trefilovi za neustálou podporu, pomoc, trpělivost a lásku.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	CÍL PRÁCE.....	8
3	TEORETICKÁ ČÁST.....	9
3.1	Persistentní organické polutanty (POPs).....	9
3.2	Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)	9
3.2.1	Vznik a výskyt	10
3.3	Struktura PAU	12
3.3.1	Klasifikace PAU	13
3.3.1.1	Klasifikace PAU podle způsobu kondenzace	13
3.3.1.2	Klasifikace PAU podle „alternace“	14
3.3.2	Základní fyzikálně-chemické vlastnosti PAHs.....	14
3.3.2.1	Vlastnosti podmiňující perzistenci PAU	16
3.4	Toxické a biologické účinky PAU	16
3.4.1	Vlastnosti podmiňující toxicitu PAU	17
3.5	Degradace PAU	18
3.6	PAU a jejich vstup do hydrosféry	19
3.6.1	Vstup PAU do hydrosféry	19
3.6.2	Analýza PAU ve vodách.....	19
3.6.3	PAU ve vodách.....	19
3.6.3.1	Degradace PAU ve vodách	20
3.6.3.2	Faktory ovlivňující mikrobiální degradaci PAU.....	21
3.6.4	Důvody sledování PAU v hydrosféře – zdravotní aspekty.....	21
3.7	Stanovení vysokomolekulárních PAU v odpadní vodě.....	23
3.7.1	Složení a vlastnosti odpadních vod	23
3.7.2	Proměnlivost průtokových množství a kvality odpadních vod	23
3.7.3	Odpadní vody průmyslové.....	23
3.7.3.1	Kvalita průmyslových odpadních vod	24
3.8	Analytická chemie polycyklických aromatických uhlovodíků	25
3.8.1	Odběr a konzervace vzorku	25
3.8.2	Vzorkování	26
3.9	Místo odběru vzorků	26
3.9.1	Technologický postup výroby	27
3.9.1.1	Výrobní zásobování vodou	27
3.9.1.2	Výrobní čištění odpadních vod.....	28
3.9.1.3	Biologické čištění odpadních vod	28
3.9.1.4	Spalovna nebezpečných odpadů:	28
3.9.2	Stručný technologický postup	29
3.9.2.1	Provoz 5540 - Chemické čištění odpadních vod (CHČOV)	29
3.10	Transport a uchování vzorku	30
3.11	Izolace analytů z matrice	31
3.11.1	Extrakce	31
3.11.1.1	Extrakce kapalina - kapalina	31
3.11.1.2	Rovnováha v systému kapalina-kapalina	31
3.11.1.3	Zakonzentrování extraktů a snížení objemu rozpouštědla	33

3.12	Identifikace a kvantifikace analytů.....	33
3.12.1	Princip chromatografie.....	33
3.12.1.1	Kolonová (sloupcová) chromatografie LSC	35
3.12.2	Kapalinová chromatografie.....	36
3.12.2.1	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC).....	36
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	40
4.1	Použité přístroje, zařízení a software	40
4.2	Chemikálie a standardy	40
4.3	Pracovní postupy – kalibrace	41
4.3.1	Kalibrace HPLC	41
4.3.1.1	Příprava pracovních roztoků standardů pro HPLC	41
4.3.1.2	Příprava kalibračních roztoků standardů pro HPLC	41
4.4	Pracovní postupy – optimalizace.....	41
4.5	Pracovní postup při zpracování reálných vzorků	42
4.5.1	Odběr a uchování vzorku.....	42
4.5.1.1	Postup	43
4.5.2	Zahuštění extraktů a úprava vzorků pro skupinovou frakcionaci.....	43
4.5.3	Skupinová frakcionace extraktů	44
4.5.3.1	Kapalinová adsorpční chromatografie (LSC)	44
4.5.3.2	Skupinová frakcionace polyaromatické frakce pomocí HPLC	45
4.5.4	Identifikace a stanovení HMW PAU pomocí HPLC.....	47
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	49
5.1	Kapalinová chromatografie	49
5.1.1	Skupinová frakcionace polyaromátů pomocí HPLC	49
5.2	Optimalizace podmínek stanovení pro HPLC reálných vzorků.....	50
5.3	Mez stanovitelnosti a mez detekce PAU	55
6	ZÁVĚR.....	69
7	LITERATURA.....	70
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	73
9	PŘÍLOHY.....	74
9.1	Fotografie z podniku DEZA a.s.	75
9.2	Blokové schéma čištění vod	79
9.3	Stav provozů.....	80
9.4	Data z DEZY	81

1 ÚVOD

Polycyklické aromatické uhlovodíky (dále PAU, jinak také PAH, PAHs, POH) jsou řazeny do skupiny persistentních organických polutantů (POPs), což jsou kontaminanty s vysokou odolností a stabilitou proti chemickým, fyzikálním a biologickým účinkům okolí. Jsou schopné dlouhodobě přežívat, cirkulovat a kumulovat se v ekosystémech. Jsou to látky, které jsou tvořeny dvěma nebo více kondenzovanými benzenovými jádry, u kterých byla už ve 20. století prokázána karcinogenita. PAU jsou do životního prostředí vnášeny převážně jako důsledek antropogenních aktivit a v malé míře pochází také z přírodních zdrojů.

Prokázané negativní vlivy některých PAU na živý organismus jsou hlavním důvodem stále stoupajícího zájmu o sledování osudu těchto látek v životním prostředí, o čemž svědčí i zařazení 16 vybraných PAU na seznam prioritních polutantů US EPA, kde se nachází 126 nejzávažnějších kontaminantů životního prostředí.

Především karcinogenní účinky podnítily sledování těchto látek ve složkách životního prostředí, ale i v potravinách a v pitné vodě.

Diplomová práce se zabývá odpadní vodou, která je průřezem technologického provozu podniku DEZA a.s., jako jediného českého výrobce aromatických uhlovodíků a dalších technických látek vyráběných z černouhelného dehtu a benzolu, což jsou vedlejší produkty vznikající při výrobě koksu z černého uhlí.

Předmětem této práce bude stanovení vysokomolekulárních (těžkých) PAHs (LPAHs) s molekulovou hmotností od 278 u v odpadních vodách pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie.

2 CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce je:

1. Provedení literární rešerše zaměřené na sledování výskytu těžkých PAHs (s molekulovou hmotností více než 278 amu) ve složkách životního prostředí.
2. Výběr optimálního analytického postupu pro stanovení těžkých polyaromátů v technologických odpadních vodách vznikajících při zpracování černouhelného dehtu
3. Vzorkování a analýza vzorků technologických a odpadních vod ze závodu DEZA Valašské Meziříčí, se zaměřením na sledování změn v jednotlivých stupních technologie čištění.
4. Přehledné zpracování výsledků.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Persistentní organické polutanty (POPs)

Persistentní organické polutanty tvoří skupinu organických látek, které jsou charakterizovány persistencí v prostředí, schopností bioakumulace a vykazují toxické vlastnosti.

Bioakumulace (hromadění v živých organismech) je proces, během kterého živé organismy mohou zachytávat a koncentrovat chemické látky buď přímo z okolního prostředí, ve kterém žijí, nebo nepřímo z jejich potravy.

POPs se mohou v prostředí vyskytovat buď jako jednotlivé chemické látky či několik chemických sloučenin, které tvoří specifickou skupinu na základě stejných vlastností a jsou společně emitovány do životního prostředí, nebo tvoří směs, která je dostupná jako určitý technický přípravek.

Vyskytují se jako chemická individua nebo jako směs chemických látek, které tvoří specifickou skupinu tím, že mají podobné vlastnosti a dostávají se do životního prostředí společně nebo tvoří směs, která je dostupná jako určitý technický produkt.

POPs uvolněné do prostředí mohou být transportovány vzduchem nebo vodou do oblastí, které jsou častokrát velmi vzdálené od místa jejich vzniku. POPs se kumulují v živých organismech, včetně lidí, v koncentracích, které mohou poškodit jejich zdraví. V některých případech obsah POPs v těle velkých ryb, mořských živočichů a pasoucího se dobytka mohou být tisíckrát nebo dokonce milionkrát větší než obsah přítomný v okolním životním prostředí.

POPs mají velmi nízkou rozpustnost ve vodě a vysokou rozpustnost v tucích vedoucí k jejich sklonu snadno přecházet přes fosfolipidové struktury biologických membrán a akumulovat se v tukových tkáních.

Při sledování účinku POPs na lidský organismus se zjistily souvislosti mezi expozicí POPs a rakovinovým onemocněním, onemocněním kůže, nervovými a psychickými poruchami, změnami imunitního systému, poruchami reprodukce atd. Velmi nepříznivě působí tyto látky v lidských tkáních. POPs se mohou akumulovat v těle matky a ovlivňovat vývoj plodu. Tyto látky se mohou vylučovat v mateřském mléce a následně pronikat do těla kojenců. I v minimálních zastoupeních (řádově ng.kg^{-1}) mohou tyto látky vykazovat nepříznivý vliv na vývoj mozku.

POPs, jak vyplývá z jejich definice, jsou značně stabilní ve všech složkách prostředí. Do ovzduší se dostávají z řady průmyslových zdrojů, jakou jsou elektrárny, teplárny, spalovny, ale také z domácích topenišť, dopravy, používání zemědělských postřiků, vypařováním z vodních ploch, půdy či skládek odpadů. [1]

3.2 Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) patří mezi persistentní kontaminanty životního prostředí, tj. kontaminanty s vysokou odolností proti chemickým, fyzikálním a biologickým účinkům okolí, schopné dlouhodobě přežívat, cirkulovat a kumulovat se v ekosystému.

PAU jsou sloučeniny se dvěma nebo více kondenzovanými benzenovými kruhy. Mají rozmanité rizikové vlastnosti. Mnohé z nich jsou potenciálními karcinogeny, mutageny a mnohé mají toxické vlastnosti. PAU vykazují silnou absorpci v UV oblasti a mají také charakteristická fluorescenční spektra. Díky nepolárnímu charakteru a relativně vysoké

molekulové hmotnosti je rozpustnost PAU ve vodě velice nízká, PAU mají proto tendenci se sorbovat na pevných částicích a kontaktních plochách. Do prostředí se mohou dostávat jak z přírodních (požáry, vulkanická činnost, rozklad biologického materiálu, biosyntéza mikroorganismy a rostlinami), tak antropogenních zdrojů (spalovací děje, zejména nedokonalé spalování organického materiálu). Bylo identifikováno více než 130 těchto látek převážně se však analyzují tzv. prioritní polutanty dle seznamu americké agentury pro ochranu životního prostředí US EPA (United States Environmental Protection Agency), z jejichž koncentrací se odhaduje míra a charakter kontaminace – jde o naftalen, acenaften, acenaftylen, fluoren, fenantren, anthracen, fluoranthen, pyren, benzo[a]anthracen, chrysen, benzo[b]fluoranthén, benzo[k]fluoranthén, benzo[a]pyren, dibenzo[a,h]anthracen, benzo[ghi]perylene a indeno[1,2,3-cd]pyren. [2]

3.2.1 Vznik a výskyt

PAU vznikají nedokonalým hořením jakéhokoliv organického materiálu při teplotách mezi 500 – 750 °C (při teplotách vyšších než 800 °C dochází k dokonalému spálení organické hmoty na oxid uhličitý a vodu). [3] Pokud je směs látek vystavena teplotám vyšším než 700 °C, tj. podmínkám pyrolýzy, dochází nedokonalým spalováním ke tvorbě nestabilních prekurzorů PAHs a v přítomnosti atomů kyslíku (O), dusíku (N) nebo síry (S) také ke tvorbě příslušných heterocyklických analogů. [4]

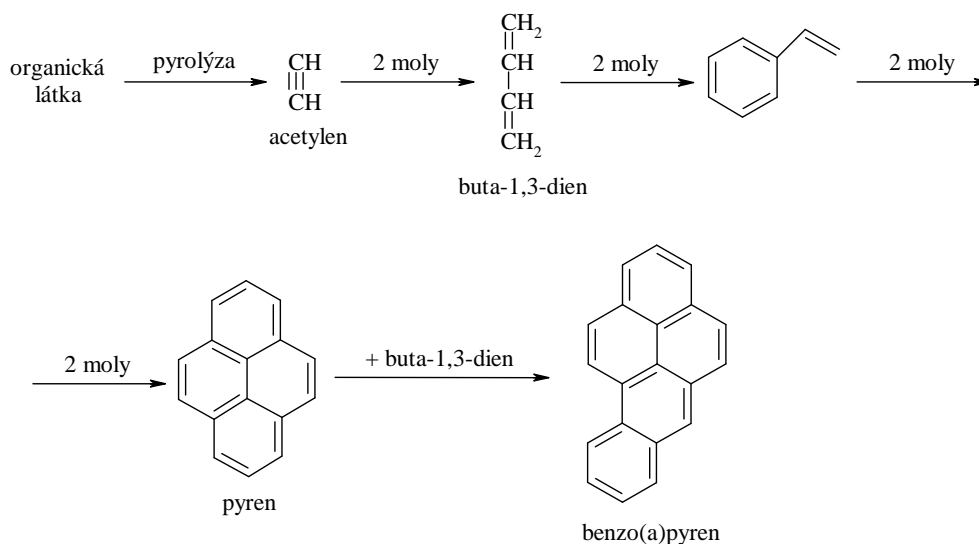
Množství PAH dostávající se do prostředí antropogenními činnostmi lze při současných technologiích jen velmi minimálně omezit, proto jsou PAU na rozdíl od látek ze skupiny persistentních organických polutantů (POP - Persistent Organic Pollutants) velmi problematické i z tohoto důvodu. [3]

K nejvýznamnějším průmyslovým antropogenním zdrojům PAHs patří spalovací procesy fosilních paliv (benzin, petrolej, uhlí, motorová nafta). Dominantní roli hraje výroba elektrické a tepelné energie. PAHs, které se vyskytují v různých druzích paliv, mohou spalovacím procesem projít beze změny, nebo naopak mohou vzniknout z menších molekul; část PAHs se může i rozložit. Mechanismus vzniku PAHs ze spalovacího procesu zahrnuje 2 kroky – pyrolýzu (štěpení organických molekul při vysokých teplotách na menší, nestabilní produkty; zejména za nedokonalého přístupu vzduchu/kyslíku) a pyrosyntézu. Při pyrosyntéze vysoce reaktivní fragmenty z pyrolýzy, většinou radikály, rekombinují při vysokých teplotách (500 – 800 °C).

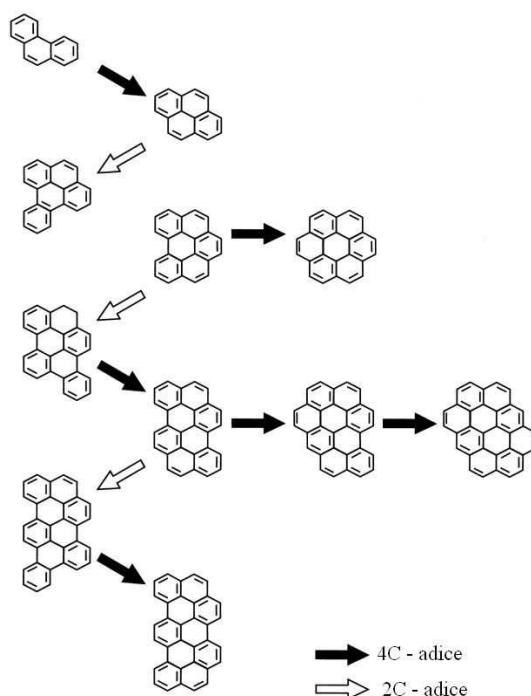
Množství PAHs emitované do ovzduší závisí nejen na podmínkách spalování, ale také na druhu paliva. Největší množství PAHs se dostává do prostředí v důsledku topení uhlím, méně pak spalováním lignitu, dřeva, odpadního oleje, mazutu a topného oleje. Dalším významným zdrojem je doprava (výfukové plyny). PAHs se do prostředí dostávají ze spalovacích a vznětových motorů (spalováním uhlovodíků) i opotřebováním povrchů asfaltových vozovek či samotných pneumatik, ve kterých jsou použity saze jako plnivo. [6, 7]

Další antropogenní zdroje jsou: výroba koksu spojená s produkcí a zpracováním černouhelného dehtu a výrobou sazí, zpracování ropy zejména termickými a termokatalytickými procesy, procesy zpracování uhlí; výroba a zpracování asfaltu; průmyslové procesy (např. výroba barviv, pesticidů, léčiv), odpadní voda. Skupinu antropogenních zdrojů doplňují i neprůmyslové činnosti: požáry lesů, stepí, prérí; volné hoření odpadů; spalování odpadků ve spalovnách; tabákový a cigaretových kouř; domácí topeniště.

Určitá část PAHs pochází i z neantropogenních zdrojů – geochemických či biologických. Určité množství PAHs vzniká i ve volné přírodě při lesních a prérijních požárech (složení vznikajících částic PAHs je významně závislé na směru šíření ohně vůči větru [6], vulkanické činnosti nebo činnosti (biosyntézou) některých rostlin, řas či bakterií; příp. rozkladem biologického materiálu. PAHs obsahují i některé horniny či minerály. Z hlediska množství nejsou tyto zdroje příliš významné a charakterizují spíše množství PAHs [7, 8].



Obr. 1: Vznik PAU při nedokonalém spalování organických látek [9]



Obr. 2: Vznik vysokomolekulárních PAU postupnou adicí [10]

Tab. 1: Průměrné hodnoty benzo[a]pyrenu v některých vybraných produktech [11]

Produkt	Koncentrace benzo[a]pyrenu (mg/g ⁻¹)
Kamenouhelný dehet	5
Kamenouhelná smola	10
Oleje z kamenouhelného dehtu	0,25 – 0,4
Zbytek z hydrogenace uhlí	0,25
Pyrolýzní olej z etylenové jednotky	0,35 – 0,4
Smola z bukového dřeva	0,004
Asfalt	0,0003 – 0,002

3.3 Struktura PAU

V rámci perzistentních organických polutantů a organických molekul vůbec jsou PAHs mimořádně rozsáhlou a diverzifikovanou skupinou chemických látek [12], uvádějí 660 víceméně běžných PAHs, zahrnutých v seznamu National Institute of Standards and Technology (NIST).

Základním strukturním motivem každé polykondenzované aromatické molekuly je, jak už název napovídá, aromatický kruh, který se dle elementární definice skládá pouze z atomů uhlíku (C) a vodíku (H) a který se v molekule vyskytuje v různém počtu a prostorovém uspořádání. [13, 14]

PAU mohou být děleny podle molární hmotnosti, uspořádání aromatických kruhů nebo typu kruhů, z nichž jsou složeny.

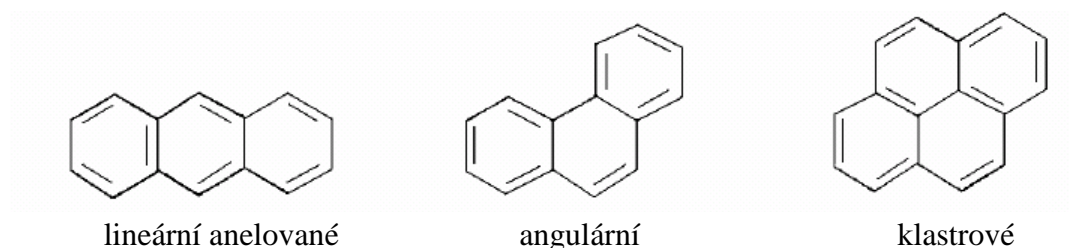
Podle molekulové hmotnosti jsou PAU zpravidla děleny na:

- nízkomolekulární PAU (128 – 178 g.mol⁻¹) – naftalen, acenaften, acenaftylen, anthracen, fenanthren, fluoren
- středněmolekulární PAU (202 g.mol⁻¹) – fluoranthen, pyren
- vysokomolekulární PAU (228 – 278 g.mol⁻¹) – benzo[a]anthracen, benzo[b]fluoranthen, benzo[k]fluoranthen, benzo[ghi]perylene, chrysen, dibenzo[a,h]anthracen, indeno [1,2,3-cd]pyren [6]

Toto rozdělení je používáno pro PAU, které jsou nejčastěji sledovány a stanovovány v jednotlivých složkách životního prostředí podle seznamu prioritních polutantů US EPA.

V této diplomové práci jsou však za zkoumané vysokomolekulární PAU (LPAHs) považovány sloučeniny s molekulovou hmotností nad 278 amu, a to konkrétně vybrané sloučeniny s molekulovou hmotností od 300 amu (koronen, C₂₄H₁₂) po 450 amu (dekacyklen, C₃₆H₁₈), neboť tyto jsou nalézány v různých matricích (např. asfalt, černé uhlí, poléťavý prach z městského ovzduší, surová ropa) a jejich biologická aktivita je velmi významná (např. až 50% z celkové karcinogenní aktivity v extraktu z odpadu vzniklého při spalování uhlí je připisováno právě jim).

Nejběžnější klasifikace PAU podle typu uspořádání kondenzovaných benzenových jader v molekule dělí tyto látky na lineárně anelované, klastrově (minimálně jedno benzenové jádro je obklopeno alespoň třemi jinými jádry) a angulárně (obloukovitě, zakřiveno do úhlu) uspořádané (obr. 3). Stabilita molekul roste od lineárních k angulárním. V lineárním uspořádání je stabilita PAU obecně nejmenší, v klastrovém vzrůstá a maxima dosahuje při angulárním uspořádání. [15, 16]



Obr. 3: Uspořádání kondenzovaných benzenových jader PAHs.

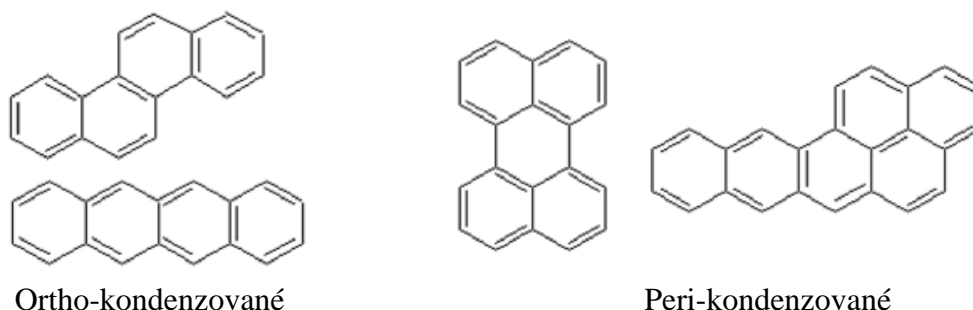
3.3.1 Klasifikace PAU

V jistém smyslu jsou PAU skupinou značně heterogenní, je možné v jejich molekulách rozlišit několik dominantních strukturních motivů, které lze smysluplně použít pro účely klasifikace. Tak se kondenzované aromatické systémy rozdělují zejména podle způsobu kondenzace, resp. dle alternace. V mnoha případech je výhodná i klasifikace podle jiných charakteristik, např. podle molekulové hmotnosti. [17]

3.3.1.1 Klasifikace PAU podle způsobu kondenzace

Systémy ortho-kondenzované (cata-condensed cata-annulated PAU, obr. 4) – libovolné dva kondenzované cykly mají právě dva sousední společné atomy, tj. mají n společných stran a $2n$ společných atomů. Tyto systémy mohou být kondenzovány buď lineárně, nebo v tzv. angulárním uspořádání.

Systémy ortho, peri – kondenzované (peri-condensed PAU, obr. 4) – jeden kruh má společné právě dva atomy s každým ze dvou nebo více kruhů v souvislé řadě ortho-kondenzovaných cyklů, tj. systémy mají n společných stran, ale méně než $2n$ společných atomů. Toto uspořádání bývá označováno též jako klastrové.

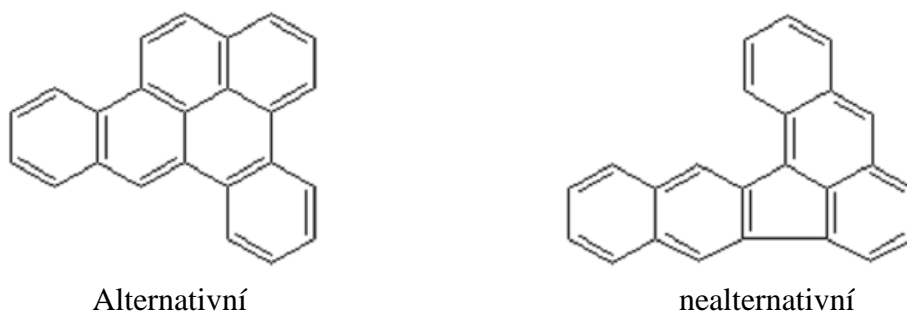


Obr. 4: Rozdělení PAU podle způsobu kondenzace [18]

3.3.1.2 Klasifikace PAU podle „alternace“

Systémy „alternující“ (alternant PAU, obr. 5) uhlíkové atomy lze rozdělit do dvou skupin tak, že každý atom je přímo spojen s atomem protější skupiny. V rámci této kategorie lze dále rozlišit složitější struktury, jako jsou helioceny (heliocenes), řetězovitě spojené polyareny (chain-linked PAHs), cirkuleny (circulenes) nebo cyklofany (cyclophanes).

Systémy „nealternující“ (non-alternant PAU, obr. 5) obsahují cykly s lichým počtem členů. Přispívají mimořádnou strukturní rozmanitostí, a proto je nesnadné je dále klasifikovat. Patří mezi ně např. polycyklické deriváty bifenylu, fluoru, fluoranthenu, naftenu aj. [19]



Obr. 5: Rozdělení PAU podle alternace

3.3.2 Základní fyzikálně-chemické vlastnosti PAHs

Fyzikálně chemické vlastnosti PAU jsou obecně podmíněny molekulovou hmotností. Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou za normálních podmínek tuhé látky, většinou bezbarvé, bílé nebo žluté, s relativně vysokými body tání i varu, které závisí na počtu benzenových jader a na struktuře molekuly. [20]

Díky své vysoké lipofilitě ($\log K_{ow} = 3 - 6$) jsou velmi špatně rozpustné ve vodě, avšak jejich rozpustnost velmi rychle roste s teplotou. Velmi významně mění rozpustnost PAU také tenzidy, přítomné například v odpadních vodách, které snižují povrchové napětí na fázovém rozhraní a usnadňují tak rozpouštění PAU. [3] Naproti tomu jsou PAU velmi dobře rozpustné jak v alifatických nepolárních (pentan, hexan) nebo polárních (metanol, etanol, dichlormetan), tak aromatických (benzen, toluen).

Polycyklické aromatické uhlovodíky mají významnou schopnost adsorpce na pevných sorbentech nebo částicích. Důsledkem toho je, že jak v atmosféře, tak v hydrosféře jsou PAU ve značné míře sorbovány na polétavé nebo suspendované malé pevné částice, s nimiž putují životním prostředím. Tato skutečnost je výraznější pro PAU s vyšší molekulovou hmotností, neboť adsorpce na pevných, příp. aerosolových částicích, je nepřímo úměrná parciálnímu tlaku par, který se u PAU snižuje s rostoucí molekulovou hmotností. Schopnost sorpce na pevné částice je jeden z hlavních faktorů, které ovlivňují osud (pohyb, kumulace atd.) PAU v životním prostředí.

Pro sledování osudu PAU v hydrosféře je nutno znát jejich další vlastnosti, které předurčují např. vazby PAU s organickou hmotou přítomnou v hydrosféře nebo i možnost kumulace PAU v živých organismech. K popisu těchto pochodů slouží např. koeficient K_{ow} , tj. rozdělovací koeficient mezi vodou a n-oktánem, který zde představuje nepolární organické prostředí. Používán je také koeficient K_{oc} , tj. koeficient sorpce sledované látky na organické hmotě.

Významnou fyzikální vlastností PAU je velká rozmanitost jejich spekter v ultrafialové a viditelné oblasti. Znamená to, že jednotlivé sloučeniny ze skupiny PAU mají svá typická UV/VIS spektra, čehož je možno v jejich analýze dobře využít. Díky velkému množství π elektronů jeví PAU též výraznou fluorescenci, některé sloučeniny dokonce fosforescenci. [20]

Tabulka 2: Fyzikální a chemické vlastnosti PAU při teplotě 25 °C [21]

PAH	Molek. vzorec	*	Mol. hmot. (g/mol)	Bod tání (°C)	Bod varu (°C)	Rozpustnost ve vodě (g/m ³)	Log K _{ow}	Tlak par (mm)
Naph.	C ₁₀ H ₈	2	128,17	80	218	31,69	3,37	10,4
Fln	C ₁₃ H ₁₀	3	166,22	116	295	1,98	4,18	0,09
Phe	C ₁₄ H ₁₀	3	178,23	101	340	1,1	4,57	0,02
Ant.	C ₁₄ H ₁₀	3	178,23	216	342	0,0446	4,52	0,001
Chr	C ₁₈ H ₁₂	4	228,29	255	448	0,0018	5,75	5,7x10 ⁻³
5-MeChr	C ₁₉ H ₁₄	4	242,32	117	-	-	6,16	-
CP[cd]P	C ₁₈ H ₁₂	5	228,29	124	-	-	-	-
B[b]F	C ₂₀ H ₁₂	5	252,32	168	481	0,0012	6,57	6,60x10 ⁻⁵
B[k]F	C ₂₀ H ₁₂	5	252,32	217	481	0,00055	6,85	5,2x10 ⁻⁸
DB[ah]A	C ₂₂ H ₁₄	5	278,35	267	524	0,0005	6,75	3,7x10 ⁻¹⁰
DB[al]P	C ₂₄ H ₁₄	6	302,37	162	595	-	-	-
DB[ae]P	C ₂₄ H ₁₄	6	302,37	244	592	-	-	-
DB[ai]P	C ₂₄ H ₁₄	6	302,37	282	594	-	-	3,2x10 ⁻¹⁰
DB[ah]P	C ₂₄ H ₁₄	6	302,37	162	598	0,00036	7,71	4,8x10 ⁻¹⁰

*Počet benzenových jader

Tabulka 3: Počet izomerů PAHs odpovídající velikosti molekuly [6]

Počet kondenzovaných benzenových jader	Počet izomerů PAHs
3	3
4	7
5	22
6	82
7	333

3.3.2.1 Vlastnosti podmiňující perzistenci PAU

PAU jsou poměrně málo reaktivní, vůči degradačním procesům odolné sloučeniny. Reaktivita molekul je vázána na přítomnost konjugovaných π -elektronových systémů, přičemž rozdíly mezi jednotlivými PAU jsou dány počtem a vzájemnou polohou kondenzovaných jader. [22] V řadě lineárně ortho-kondenzovaných PAU (naftalen, anthracen, naftacen atd.) klesá specifická rezonanční energie molekul (a tím i stabilita molekuly) s rostoucím počtem elektronů v systému, tj. s rostoucím počtem cyklů, zatímco u angulárně ortho-kondenzovaných systémů (fenanthren, chrysen, picen atd.) nebyl tento efekt pozorován. [19]

Pro PAU jsou typické elektrofilní substituční reakce a reakce probíhající radikálovým mechanismem. Méně často jsou adiční reakce, jejich pravděpodobnost roste se zvyšujícím se počtem cyklů. Obecně jsou PAU reaktivnější než benzen (ibid). [24]

3.4 Toxické a biologické účinky PAU

Již počátkem 20. století prokázali japonští vědci souvislost mezi aplikací extraktu z uhelného dehtu na králíčí kůži a frekvencí výskytu rakoviny kůže. Později byl ze surovin jako dehet, saze izolován a identifikován benzo[a]pyren jako hlavní nositel karcinogenity. Indukce nádorových onemocnění je nejzávažnějším toxikologickým aspektem PAU. [25]

Většina účinků PAU je do značné míry závislá na jejich struktuře. Nejznámější a dosud nejlépe prostudované je působení PAU jako mutagenů a karcinogenů. Mutagenní a karcinogenní účinky jsou u některých zástupců PAU velmi výrazné, u jiných naopak zatím dosud nebyly pozorovány. Mutagenita a karcinogenita PAU se s počtem kruhů v molekule aromátu zvyšují, přičemž maxima dosahují u uhlovodíků tvořených 5 cykly. Kromě počtu kruhů se jeví jako podstatné i vzájemné postavení aromatických cyklů, přítomnost a prostorová orientace substitučních skupin či heteroatomů, majících vliv na rozložení elektronové hustoty v molekule. [26]

Karcinogenita většiny PAU se výrazně zvyšuje po metabolizaci organismem. Metabolismus xenobiotik se odehrává ve dvou detoxikačních fázích. V první fázi dochází pomocí enzymů monooxygenaz smíšené funkce (Mixed function oxidase - MFO) na cytochromech P₄₅₀ ke zvýšení polarity molekuly (např. hydroxylací – zavedením OH skupiny) ve snaze zvýšit hydrofilitu molekuly a usnadnit tak i její vyloučení z vodného prostředí. V druhé fázi se pak tento meziprodukt konjuguje s endogenními molekulami zpravidla se silnými redukčními účinky, jako je např. tripeptid glutathion nebo jiné volné

aminokyseliny. Karcinogenita PAU po první fázi metabolismu může mnohonásobně vzrůst (vytvoří se tzv. sekundární karcinogen). U PAU se v souvislosti s karcinogenitou mluví o bezprahovém působení těchto látek. [26]

PAU se vyznačují značnou variabilitou v toxických, fyzikálně-chemických či environmentálně-chemických vlastnostech a mají tedy různé vlivy na jednotlivé organismy (díky své lipofilitě mají PAU výraznou schopnost bioakumulace). Protože se PAU vyskytují v životním prostředí převážně ve složitých směsích, které čítají i stovky sloučenin, lze jen těžko odhadnout jejich výslednou toxicitu. [5] Proto se stále častěji požaduje, aby analýza vzorků byla co nejkompletnější. [27]

Tabulka 4: Toxicita vybraných PAU [6]

PAU	Toxicita
Benzo[a]anthracen	+
Benzo[b]fluoranthén	+++
Benzo[j]fluoranthén	+++
Benzo[k]fluoranthén	++
Benzo[a]pyren	++++
Benzo[e]pyren	-
Perylen	-
Dibenzo[a,e]anthracen	-
Dibenzo[a,h]anthracen	+
Dibenzo[a,j]anthracen	+
Benzo[g,h,i]perylene	-
Indeno[1,2,3-cd]pyren	+++

vysvětlivky: - nezjištěná
 + slabá
 ++ středí
 +++ silná
 ++++ velmi silná

3.4.1 Vlastnosti podmiňující toxicitu PAU

PAU patří mezi první atmosférické polutanty, u kterých byl zjištěn karcinogenní potenciál. [22] Toxicita jednotlivých PAU úzce souvisí se strukturou dané molekuly: izomery vykazující karcinogenní aktivitu obsahují ve své struktuře tzv. „oblast zátoky“ (bay region). Někteří autoři [28] rozlišují vedle „oblasti zátoky“ ještě tzv. „oblast fjordu“ (fjord region).

Je typické, že karcinogenní a mutagenní aktivita PAU je spojena s neplanaritou jejich molekul. Tak např. 7, 12-dimethylbenzo[a]anthracen je vysoce potenciálním karcinogenem, zatímco benzo[a]anthracen a jeho mono- a dimethyl- deriváty postrádající methylovou skupinu v „oblasti zátoky“ vykazují mnohem nižší aktivitu. [19]

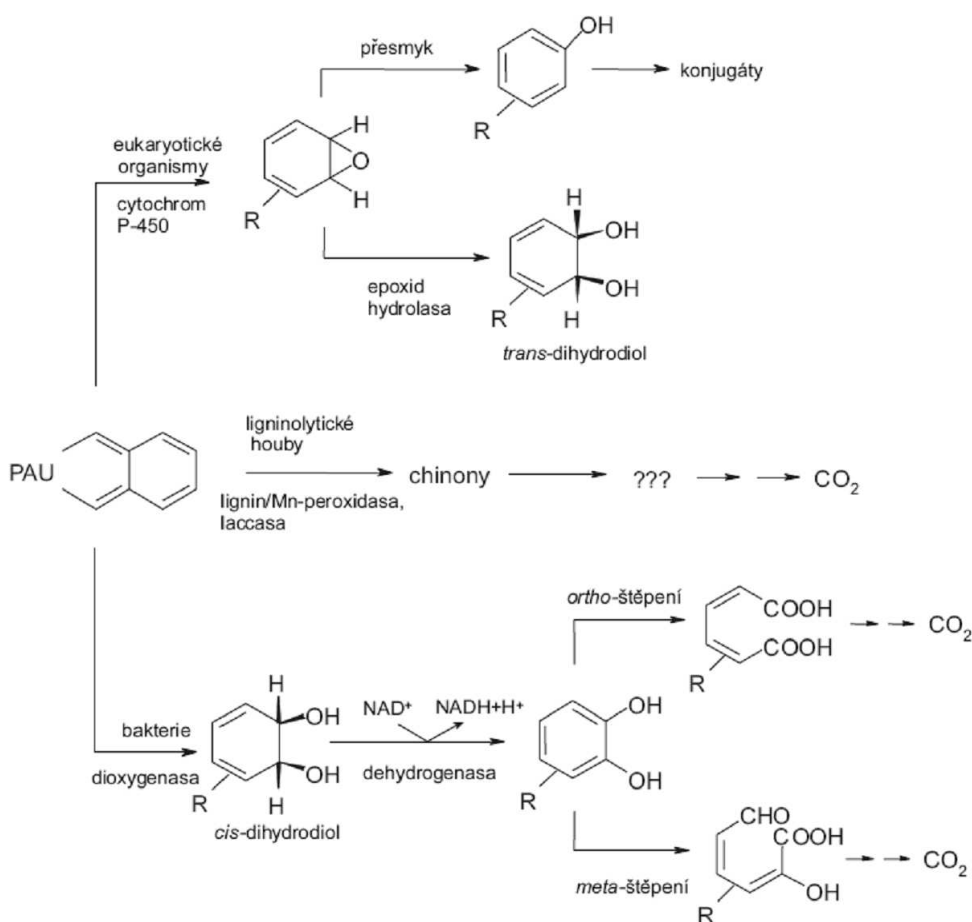
3.5 Degradace PAU

Navzdory relativně značné stabilitě aromatického jádra, vyplývající ze značné hodnoty negativní rezonanční energie, může v prostředí docházet k degradaci polycyklických aromatických uhlovodíků.

Tyto látky jsou ve svém základním stavu vystaveny různým typům reakcí jako elektrofilní a nukleofilní substituci, 1,2- a 1,4- cyklo-adičním reakcím, oxidaci, hydrogenaci, intramolekulárním a intermolekulárním kondenzačním reakcím, některé PAU a strukturně příbuzné heteroaromatické systémy mohou také podléhat přesmykům katalyzovaným Lewisovými kyselinami.

Obecně lze konstatovat, že při studiu degradace PAU je nutné mít na zřeteli fakt, že pro danou sloučeninu roste počáteční rychlost transformace s vyšší počáteční koncentrací a zároveň se snižuje s rostoucím počtem kondenzovaných jader v molekule.

Pokles koncentrace PAU je podmíněn jednak fyzikálně-chemickými vlastnostmi prostředí, jednak ději biochemickými čili enzymově katalyzovanými reakcemi. V závislosti na charakteru prostředí probíhají degradační reakce různého typu s odlišnou intenzitou. [29]



Obr. 6: Obecné schéma degradace PAHs [30]

3.6 PAU a jejich vstup do hydrosféry

3.6.1 Vstup PAU do hydrosféry

Z uvedených zdrojů se PAU dostávají do hydrosféry v zásadě dvěma způsoby – jednak ze zdroje přes atmosféru do hydrosféry, jednak přímo ze zdroje do hydrosféry. PAU, které jsou při spalovacích dějích emitovány do atmosféry, jsou ve velké míře sorbovány na malé polévaté částice (popílek, saze) a mohou být s nimi transportovány do značných vzdáleností. Do hydrosféry se pak dostávají buď přímým spadem (tzv. suchá depozice), nebo jsou strženy srážkovými vodami (mokrý depozice). Z uvedeného je zřejmé, že tento vstup PAU do hydrosféry je aktuální pro celé regiony a státy, nejvíce však v oblastech se zvýšeným počtem tepelných elektráren a jiných typů spaloven, včetně domovních kotlen, a také v oblastech zvýšeného dopravního ruchu.

Přímo ze zdroje do hydrosféry se dostávají PAU obsažené v olejovitých nebo pevných produktech tepelného zpracování uhlí a ropy většinou nevhodným použitím uvedených produktů, při haváriích a také s odpadními vodami. Například kreosotový olej, používaný k impregnaci dřeva (železniční pražce, sloupy atd.), je vlastně koncentrát PAU, a dojde-li k jeho pronikání spolu s odpadní vodou z dřevařského impregnačního závodu přímo do vodního toku, vzniká masivní a těžko odstranitelná kontaminace jak vody, tak sedimentů. Obdobně může dojít k zasažení hydrosféry v případě uhelných dehtů nebo dehtových materiálů používaných např. v chemickém průmyslu nebo stavebnictví. Určité zvýšení koncentrace PAU způsobují všechny průmyslové odpadní vody obsahující ropné látky. Byl např. studován 231 km dlouhý říční tok a pod vyústěním velkého potrubí průmyslových odpadních vod bylo nalezeno 5,1 µg/l celkových PAU, což bylo zhruba o řád více, než průměrná hodnota celého toku. Dokonce i městské odpadní vody mohou být zdrojem PAU, neboť jejich koncentrace se v závislosti na lokalitě a úrovni čištění pohybují v desítkách až stovkách ng v litru vody.

Zkoumáním různých zdrojů PAU bylo zjištěno, že relativní zastoupení jednotlivých sloučenin závisí na povaze zdroje. Například spalovací motory se vyznačují vysokým poměrem fluorantenu k benzo[a]pyrenu, zatímco nízký poměr těchto PAU je charakteristický např. pro koksárenské odpadní vody. Při studiu kontaminace určitých regionů je tedy možno pomocí relativního zastoupení jednotlivých PAU tuto kontaminaci charakterizovat a především zjistit, který zdroj se na této kontaminaci dominantně podílí. [20]

3.6.2 Analýza PAU ve vodách

Analýza PAU ve vodách probíhá téměř vždy ve třech základních krocích, tj. izolace PAU z vody, dále příprava vzorku k analýze (odstranění nežádoucích doprovodných látek a rušivých vlivů, předkoncentrace aj.) a nakonec vlastní analýza. V každém z těchto tří kroků lze použít celé řady postupů a metod v různých modifikacích a kombinacích.

Nejčastěji používané a největší měrou ověřené postupy se staly základem metod, které jsou oficiálními státními nebo mezinárodními institucemi vydávány buď jako metody doporučené, nebo závazné.

3.6.3 PAU ve vodách

Rozpustnost PAU a jejich derivátů je jedním z faktorů, který ovlivňuje jejich distribuci ve vodním ekosystému. PAU jsou sloučeniny s velice nízkou rozpustností ve vodě, což je dáno jejich hydrofobní povahou, a tak jsou hlavně adsorbovány na organických

částech. Rozpustnost je ovlivňována teplotou a přítomností dalších rozpuštěných látek.

Například rozpustnost koronenu ve vodě je pouze 0,000414 mg.l⁻¹ při 25 °C. Některé detergenty a přírodní složky vodního prostředí (např. huminové kyseliny) mohou zvětšovat rozpustnost PAU, a to až desetkrát.

PAU se mohou z vody vypařovat, dispergují se ve vodním sloupci, postupně se stávají součástí sedimentů, koncentrují se ve vodní biotě. Podobně jako ve vzduchu, i ve vodě jsou hlavním transportním mechanismem difuze a konvekce. [20]

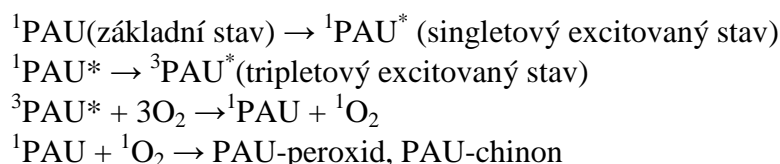
Tabulka 5: Rozpustnost vybraných PAHs ve vodě při 25 °C [29]

Složka	Vzorec	Rozpustnost [mg.l ⁻¹]
Naftalen	C ₁₀ H ₈	31,7
Fluoren	C ₁₃ H ₁₀	1,98
Anthracen	C ₁₄ H ₁₀	0,073
Fenanthren	C ₁₄ H ₁₀	1,29
Fluoranthren	C ₁₆ H ₁₀	0,26
Pyren	C ₁₆ H ₁₀	0,135
Benz[a]anthracen	C ₁₈ H ₁₂	0,014
Chrysen	C ₁₈ H ₁₂	0,002
Benzo[a]pyren	C ₂₀ H ₁₂	0,0038
Koronen	C ₂₄ H ₁₂	0,000414

3.6.3.1 Degradace PAU ve vodách

Nejdůležitější procesy ovlivňující degradaci PAU ve vodním prostředí jsou fotooxidace, chemická oxidace a biodegradace vodními organismy. Hydrolýza není považována za důležitý degradační proces pro PAU. Všeobecně platí, že v přírodních vodních systémech v závislosti na environmentálních podmínkách nejvýznamněji přispívají k degradaci PAU fotooxidace a biodegradace.

Fotooxidace PAU zahrnuje proces přenosu energie z tripletového stavu aromatického systému na molekulu kyslíku za vzniku singletového kyslíku. Peroxidy mohou vznikat v následné reakci singletového kyslíku s aromatickou molekulou dle následujícího mechanismu:



Ačkoliv je singletový kyslík vznikající při přímé fotolýze PAU jednoznačně hlavním oxidantem těchto látek, jako oxidační činidla v přirozených, zejména vodních systémech, mohou působit alkylperoxy-(RO₂•) a hydroperoxy-(HO₂•) radikály získané štěpením stop karbonylových látek nebo z enzymatických zdrojů.

V hydrosféře tedy jednoznačně převládají fotochemické reakce nad ztrátami způsobenými

chemickými oxidacemi nebo vytěkáním, avšak rychlost těchto jevů je o několik řádů nižší než v atmosférických podmínkách. Je nutné si ale uvědomit, že celkovou distribuci, a tím i následnou degradaci, z největší části ovlivňují sorpční jevy. Rychlost a rozsah fotodegradace široce kolísá mezi jednotlivými PAU. Rychlost této reakce hlavně ovlivňují faktory, jako jsou hloubka, průhlednost vodní vrstvy a teplota. Fotogradace vede nejčastěji ke vzniku peroxidů, chinonů a dionů PAU.

PAU ve vodách mohou být také oxidovány chlorací a ozonací, což může nastat především při procesech čištění vod, případně při průmyslových procesech. Degradace ozonací je v přírodních vodách pomalejší reakcí než chlorace a vede většinou k chinonům a dionům.

Ve vodních systémech hrají důležitou roli při degradaci PAU mikrobiální degradace v aerobních podmínkách, zatímco v anaerobních podmínkách tato degradace většinou probíhá extrémně pomalu. Některé PAU jsou částečně nebo úplně degradovány některými druhy vodních bakterií a hub. Počáteční reakce všeobecně zahrnuje zavedení dvou hydroxylových skupin na aromatické jádro za vzniku dihydrodiolových meziproduktů.

Mechanismus bakteriální degradace zahrnuje vznik cis- dihydrodiolů přes dioxetanové meziprodukty, zatímco v houbách nebo savcích (obě tyto skupiny mají enzymatický systém cytochromu P₄₅₀) vzniká trans-dihydrodiol cestou arenoxidových meziproduktů. [30]

3.6.3.2 Faktory ovlivňující mikrobiální degradaci PAU

Faktory, které ovlivňují mikrobiální degradaci PAU, můžeme shrnout následovně:

- Předcházející expozice – delší expozice mikrobiálních společenstev PAU způsobí jejich adaptaci na přítomnost PAU a zvyšuje využívání PAU a jejich degradaci. Proto se dá očekávat větší míra degradace PAU v kontaminovaných sedimentech než v pozadových.
- Chemická struktura – PAU s nižší molekulovou hmotností jsou degradovány rychleji než vysokomolekulární, které mohou být dosti odolné k mikrobiálnímu působení, a proto mohou být více odolné vůči degradaci než PAU z ropných olejů.
- Dostupný kyslík – molekulární kyslík je považován za nezbytný pro degradaci PAU. Nejvyšší degradace byla zjištěna v okysličených povrchových sedimentech. Degradace PAU za anaerobních podmínek probíhá velmi pomalu, pokud k ní vůbec dojde.
- Dostupné živiny – živiny nejsou limitující na pozadových lokalitách, ale prostředí, kam se dostává hodně organického odpadu, se mohou stát limitujícími prvky biodegradace “in situ“ dusík a fosfor. V přítomnosti jiných zdrojů uhlíku dochází k degradaci PAU až po spotřebování snáze využitelného uhlíku.
- Teplota, pH, salinita – nejslaběji probíhá degradace v zimě a nejrychleji v létě. Při laboratorních studiích byla pozorována nejrychlejší degradace pro pH = 8, nižší pro pH = 5. Problém salinity se týká mořských oblastí, kde působí na degradátory. [30]

3.6.4 Důvody sledování PAU v hydrosféře – zdravotní aspekty

Hlavním důvodem zájmu o PAU jsou jednoznačně prokázané a výrazné karcinogenní účinky některých sloučenin tohoto typu a podezření, že do určité míry má minimálně mutagenní účinky většina PAU.

Lékaři si již od 18. století všímali, že u skupin obyvatel vystavených působení

např. uhelného prachu, sazí či dehtu se projevuje větší riziko vzniku rakoviny. Tato pozorování byla potvrzena v letech 1914 – 1918, kdy se japonským výzkumníkům podařilo uměle vyvolat rakovinu zvířat opakovaným natíráním kůže dehtem. Dehet jako produkt tepelného zpracování uhlí je vlastně koncentrátem PAU, takže úvaha, že za zvýšený výskyt rakoviny jsou odpovědny právě tyto sloučeniny, byla logická.

V r. 1932 pak Cook identifikoval benzo[a]pyren jako složku dehtu, která vyvolává rakovinu. Je zajímavé, že karcinogenita jednotlivých PAU se značně liší, někdy i u sloučenin velice podobných. Například benzo[e]pyren je málo karcinogenní, ale benzo[a]pyren je jeden z nejsilnějších karcinogenů. Je to dáno tím, že karcinogenita PAU úzce souvisí se strukturou molekuly, resp. s tím, zda sloučenina obsahuje určité, pro organismus rizikové molekulární útvary. Otázkami vztahu struktury molekuly PAU a karcinogenity se zabývá mnoho výzkumných týmů po celém světě, bylo formulováno několik teorií, ale mnoho zůstává nejasného nebo vyžaduje potvrzení. V zásadě však lze říci, že se na molekulu PAU naváže v játrech kyslík, takže vstoupí do reakce s dvojicí sousedních uhlíků některého z aromatických jader. Vzniká tak tzv. arenoxid (epoxid), který se lehce rozloží v přítomnosti molekuly vody za vzniku dihydrodiolu příslušného PAU. Tato látka je schopná navázat na ten samý benzenový kruh další atom kyslíku za vzniku dihydrodiolepoxidu, což je sloučenina považovaná za tzv. ultimativní karcinogen, tj. látku, která se bez dalších metabolických změn může navázat na DNA v jádru buňky. [6]

Nejvíce prozkoumanou sloučeninou PAU z hlediska karcinogenity je bezesporu benzo[a]pyren. Jeho účinky byly opakovaně prokazovány již od 30. let tohoto století a v některých zemích slouží jako indikátor celkového znečištění ovzduší polycyklickými aromatickými uhlovodíky. Takové sloučeniny jako například dibenzo[a,i]pyren, benzo[g,h,i]pyren, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten a další však jeví obdobně silnou karcinogenitu. Ze skupiny těžkých polyaromátů sledových v rámci této práce je nejsilnějším karcinogenem dibenzo[a,l]pyren; jeho karcinogenní potenciál je ve srovnání s benzo[a]pyrenem deseti- až stonásobný a tato látka je dokonce považována za nejsilnější dosud testovaný karcinogen. [31]

S postupující industrializací společnosti ve 20. století se však riziko spojené s expozicí PAU přestalo vázat pouze na osoby, které byly s materiály jako např. dehet přímo v kontaktu, ale rozšířilo se na podstatně větší část populace, především v průmyslových lokalitách. Je to dáno tím, že průmyslové zdroje PAU nabyly takové intenzity a plošného rozsahu, že vzhledem k pohybu PAU v životním prostředí došlo ke kontaminaci regionů ohromných rozměrů ve všech jejich ekologických složkách (ovzduší, voda, půda). Značná část obyvatel se tak ocitla v oblastech s relativně vyšší koncentrací PAU, a protože tento stav nebývá považován za havarijní (nejsou žádné akutní zdravotní komplikace), je situace často podceňována. Nárůst celkového zatížení životního prostředí sloučeninami typu PAU ilustruje např. práce Jonese a kol., podle níž se kontaminace zemědělské půdy v jižní Anglii sloučeninami PAU zvýšila v letech 1830 – 1980 zhruba pětinašobně. Z kontaminovaného životního prostředí se PAU mohou dostávat do potravního řetězce především prostřednictvím vody. Koncentrace PAU v pitné vodě je proto zdravotními orgány sledována. Světová zdravotnická organizace WHO doporučuje maximální přípustnou koncentraci šesti vybraných PAU v pitné vodě 200 ng/l. Jde o sumu koncentrací pro fluoranten, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[a]pyren, benzo[ghi]pyren a indeno[1,2,3-cd]pyren. Také v České republice začíná být této problematice věnována pozornost. V ČSN 75 7111 „Pitná voda“ je stanovena maximální přípustná koncentrace pro fluoranten 40 µg/l a pro benzo[a]pyren

10 ng/l. Fluoranten slouží navíc jako indikátor celé skupiny této hodnoty, je nutno provést detailnější analýzu sledované vody a stanovit koncentrace dalších vybraných PAU, především benzo[a]pyrenu. [6]

3.7 Stanovení vysokomolekulárních PAU v odpadní vodě

3.7.1 Složení a vlastnosti odpadních vod

Složení i vlastnosti průmyslových odpadních vod jsou značně proměnlivé. Jejich znečištění je ovlivněno charakterem a uspořádáním výrobních procesů v průmyslovém podniku. S vývojem technologie průmyslové výroby se mění i produkce znečištění, některé složky, obsažené v odpadní vodě, se přestanou vyskytovat, jiné se objeví. Významné je rovněž kolísání koncentrace i množství odpadních vod v krátkých časových intervalech. Těmto faktorům se proto musí čistírny odpadních vod přizpůsobit. Jejich provedení musí umožňovat jejich rozšíření nebo doplnění o nové technologické procesy.

Návrh technologie čištění průmyslových odpadních vod musí vycházet z podrobné analýzy vodního hospodářství podniku, z posouzení jednotlivých technologických procesů a způsobů, jak se v nich používá voda. Cílem této analýzy je hledání možností, jak snížit produkci znečištění, omezit potřebu vody nebo zařadit přímo do výrobního procesu vhodné procesy předčištění, které by dovolily recyklovat zachycené složky zpět do výroby nebo recirkulovat předčištěnou vodu. Tím se dá dosáhnout omezení produkce znečištění a sníží se objem průmyslových odpadních vod a snižují se investiční i provozní náklady. [32]

3.7.2 Proměnlivost průtokových množství a kvality odpadních vod

Odpadní vody jsou zpravidla velice proměnlivé kvality a také jejich vypouštěné množství bývá značně kolísavé. Přesto lze u odpadních vod městských i průmyslových vysledovat určitou pravidelnost v průtokovém množství i kvalitě, související s životním rytmem obce nebo podmíněnou výrobním procesem v průmyslovém závodě. Pro kvantifikování proměnlivosti daného parametru (průtok, koncentrace sledované látky nebo její bilanční množství) za určité časové období se zavádí koeficienty nerovnoměrnosti.

3.7.3 Odpadní vody průmyslové

Jsou to odpadní vody vypuštěné do veřejné kanalizace z průmyslových závodů a výroben, příp. předčištěné v závodě, tj. zbavené toxických a pro provoz veřejné kanalizace a čistírny odpadních vod (ČOV), příp. i pro vodní recipient jinak škodlivých látek. Řadí se k nim i odpadní vody zemědělské.

Průmyslové odpadní vody jsou vypouštěny do vodních recipientů buď samostatně, nebo spolu se splaškovými vodami prostřednictvím veřejné kanalizace. Tyto smíšené odpadní vody se nazývají městskými (bez ohledu na velikost obce). Podíl průmyslových vod bývá různý, v našich podmínkách činí obvykle 80 až 100% z vod splaškových. Veřejné kanalizace jsou buď

- oddílné pro oddělené odvádění vod splaškových s průmyslovými a vod dešťových (dešťovou kanalizací),
- jednotné, jimiž je odváděna z intravilánu sídliště také srážková voda, která se tím stává vodou odpadní. Typ jednotné kanalizace je zdaleka převažující. [34]

3.7.3.1 Kvalita průmyslových odpadních vod

Z průmyslových závodů a výroben jsou vypouštěny průmyslové odpadní vody:

- odpadní vody od zaměstnanců závodu včetně odpadních vod ze závodních kuchyní a jídelen (jsou svým složením podobné vodám splaškovým)
- odpadní vody srážkové, odváděné z areálu závodu
- odpadní vody chladicí. Tvoří často významný podíl z celkového objemu odpadní vody vypouštěné z průmyslového závodu. Jsou jen málo znečištěné, a proto je tendence pro jejich opětovné využití v závodech (recirkulace),
- odpadní vody technologické, odpadající přímo z technologických procesů.

V mnoha případech tvoří látky v nich obsažené svým množstvím i charakterem nejvýznamnější složku z celkového znečištění. Vzhledem k různým technologickým procesům průmyslových výroben nelze podat u průmyslových odpadních vod obecnou charakteristiku jejich kvality. U průmyslových odpadních vod je třeba vždy posoudit, zda neobsahují v nepřipustných koncentracích látky toxické, hořlavé, výbušné a jinak škodlivé pro provoz kanalizace a čistírny. Povolené množství a kvalitu průmyslových odpadních vod vypouštěných do veřejných kanalizací stanovuje její správce v kanalizačním řádu.

Vhodné pro společné čištění se splaškovými vodami, ale i samostatně, jsou odpadní vody, obsahující biologicky rozložitelné organické látky, vesměs přírodního původu. Jejich koncentrace bývá někdy mnohonásobně vyšší než u splaškových vod, v hodnotách BSK₅ 1000 až 4000 mg.l⁻¹.

Pro posouzení organického znečištění v průmyslových odpadních vodách je zaveden pojem populační ekvivalent. Jestliže je z průmyslového závodu vypouštěna odpadní voda obsahující X kg BSK₅ za den, říkáme, že její populační ekvivalent (PE) je 1000.X/60, což je znečištění vyjádřené počtem hypotetických obyvatel.

Některé průmyslové odpadní vody obsahují organické látky, které jsou sice toxické, ale přitom biologicky rozložitelné. K těmto patří fenoly, obsažené v odpadních vodách z petrochemického průmyslu, tepelného zpracování uhlí aj. Pro biologické čištění je nepříznivý nárazový přívod fenolů v koncentraci řádově již v mg.l⁻¹. Při jejich rovnoměrném přívodu a po zapracování procesu (požvolném zvyšování koncentrace fenolů) však lze úspěšně čistit odpadní vody s koncentrací fenolů v desítkách až stovkách mg.l⁻¹, přičemž tyto jsou v průběhu procesu rozkládány.

Rozpustnost ve vodě je u jednotlivých sloučenin obsažených v ropných produktech značně odlišná a dosahuje hodnot od setin po stovky mg.l⁻¹. Vůči mikrobiálnímu rozkladu jsou vesměs velice rezistentní, i když existují bakteriální kultury je rozkládající. Podle stupně disperzity se rozlišují nepolární extrahovatelné látky rozpuštěné a nerozpuštěné ve vodě, přičemž posledně uvedené se ještě dělí na volné a emulgované. Je-li obsahu volných uhlovodíků nad 0,1 až 0,2 mg.l⁻¹, tvoří se na hladině film, který brání přístupu vzduchu do vody. Jejich koncentrace v městských odpadních vodách bývají řádově v mg.l⁻¹. Obsahují-li průmyslové odpadní vody NEL v koncentracích vyšších než 10 až 20 mg.l⁻¹, musí být před vypuštěním do veřejné kanalizace odstraněny v průmyslovém závodě.

Obsahují-li průmyslové odpadní vody nadměrné koncentrace toxických látek, tyto musí být před vypuštěním do veřejné kanalizace odstraněny, což se snadněji daří u koncentrovanějších vod než u vod naředěných. Toxicita se posuzuje z hlediska škodlivého působení na biologické procesy v ČOV, příp. v recipientu, ale i z hlediska možného účinku na pracovníky kanalizace (výpary), složení produkovaných čistírenských kalů a způsobů

jejich zpracování aj. Toxický účinek látky je na různé organismy odlišný, přesto lze vysledovat určitá obecně platná pravidla alespoň pro charakteristické skupiny organismů (bakterie, obratlovce aj.). K látkám, jejichž koncentrace musí být v odpadních vodách vypouštěných do veřejné kanalizace výrazně sníženy, patří např. kyanidy, u nichž se připouští maximálně 0,1 mg.l⁻¹. [33]

3.8 Analytická chemie polycyklických aromatických uhlovodíků

Součástí analýzy PAHs jsou následující kroky:

- odběr vzorku (sampling)
- transport do laboratoře (transport)
- uchování vzorku (storing)
- příprava vzorku před analýzou (sample preparation)
- čištění vzorku (clean-up)
- analýza (analysis)

Každý z těchto kroků vnáší do analýzy jisté druhy chyb a nepřesností, které mohou výrazně ovlivnit celkový výsledek, zvláště pokud se analyzují taková množství jako µg/l nebo ng/l, jak je tomu právě u PAHs sloučenin. Práce dobrého analytika by neměla být zaměřena pouze na analýzu samotnou, ale také na hledání chyb a ztrát analytu v průběhu analytického postupu. Proces optimalizace nezahrnuje tedy pouze přizpůsobení metody daným analytům a časové zkrácení analýzy, ale také minimalizaci jakýchkoli chyb v každém kroku analytického postupu.

3.8.1 Odběr a konzervace vzorku

Vlastnímu rozboru vody předchází odběr vzorku zkoumané vody a ve většině případů i doprava tohoto vzorku do laboratoře. Analyzovaný vzorek musí reprezentovat jakost vody v místě, v bodu i v době odběru vzorku. Chyby vzniklé nesprávným odběrem vzorku nebo nesprávným skladováním odebraného vzorku po dobu jeho uchování před započítáním analýzy nelze již obvykle napravit.

Rozmanitost podmínek, kterých je nutno při odběru vody dbát, je tak velká, že nelze sestavit podrobný a jednotný předpis pro odběr vzorků vod, vyhovující všem případům. Druh vzorku, místo, bod a druh odběru, včetně časové a prostorové návaznosti odběrů, a způsob (metodika či technologie) odběru, to vše se řídí druhem vody, místními podmínkami a účelem rozboru. Způsob odběru dále závisí i na druhu odebíraného vzorku. Množství vzorku je dáno rozsahem požadovaného rozboru, ale i užitými metodami stanovení jednotlivých složek rozboru.

Podrobný, jednotný a obecný předpis pro odběr vzorků vod tedy neexistuje. V současné době je však již v ČR vydána ČSN EN 75 7051, uvádějící pokyny pro odběr vzorků vod, dnových sedimentů a kalů. Tato norma má dosud 15 samostatných částí. Základním a nezbytným předpokladem správnosti a použitelnosti výsledků získaných chemickým a fyzikálním rozbořem vody je:

- správně a odborně sestavený program odběru vzorků vody
- správně a odborně provedené odběry vzorků vody
- správně a odborně uchování odebraných vzorků vody do začátku rozboru vody

Konzervací vzorku se rozumí uchování stejných hodnot ukazatelů vzorku vody od doby odběru až do začátku rozboru. [34, 35]

3.8.2 Vzorkování

Podle povahy analytů a skupenství vzorku jsou používány nejrůznější typy záchyťových vzorkovačů (použití membrán či filtrů) nebo jsou vzorky odebírány přímo (polutant a matrice). Pokud jsou vzorky odebírány přímo, jsou umísťovány nejčastěji do inertních plastových nebo skleněných nádob. Platí, že nádoba, do které je vzorek odebírán, je vhodná pro odběr tehdy, je-li zaručeno, že se analyty nebudou sorbovat (ani jinak vázat) na vnitřní povrch nádoby.

Podle stálosti analytů proti fotodegradaci se volí světlá nebo tmavá barva skla, průsvitné nebo neprůsvitné plastové prachovnice. Cílem vzorkování je odebrat takový vzorek, který má vysokou vypovídací hodnotu o celé vzorkované lokalitě – takový vzorek nazýváme reprezentativní. [36]

3.9 Místo odběru vzorků

Chemický závod DEZA a.s., který byl založen v roce 1960, je jediným českým výrobcem aromatických uhlovodíků a dalších technických látek vyráběných z černouhelného dehtu a benzolu. Svou zpracovatelskou kapacitou 160 000 tun/rok surového benzolu a 450 000 tun/rok surového dehtu patří mezi významné podniky v uvedeném oboru na světě. [37]

Předmětem činnosti společnosti je zpracování dehtu, směsných dehtových olejů, surového benzolu a surovin pro výrobu fenolů. DEZA, a.s. vyrábí základní aromáty - benzen, toluen, směs xylenů, fenol, kresoly, xylenoly, z polyaromatických uhlovodíků pak především naftalen, anthracen a karbazol. Z naftalenu je vyráběn ftalanhydrid a následně dioktylftalát. Z výrobků dehtového souboru se jedná o výrobu dehtových olejů, dehtových nátěrů, suroviny pro výrobu sazí a černouhelných smol.

Výrobní provozy podniku jsou vybaveny dopalovnami koncových plynů a dalšími stupni zachycování a čištění emisí do všech složek životního prostředí. Podnik má moderně řešenu výrobu energií, separaci a čištění odpadních vod. Ke zneškodňování průmyslových odpadů byla vybudována spalovna s kapacitou 10 kt/rok. [25, 38]

Technologické odpadní vody jsou na jednotlivých provozech v místě vzniku podle složení a koncentrace škodlivin v nich obsažených separovány v samostatných jímkách a přečerpávány na chemickou ČOV k čištění, kde jsou podle druhu odpadní vody a koncentrace znečišťujících látek čištěny účinnými technologickými postupy nebo jejich kombinací. Chemicky vyčištěné vody jsou spolu s nízce koncentrovanými odpadními vodami odváděny na biologickou ČOV, kde jsou následně podrobeny elektroflotaci, biologickému čištění a filtraci. Poté jsou odvedeny do laguny, ze které jsou za průběžné analytické kontroly řízeně vypouštěny do recipientu.

Parametry vyčištěné vody (koncentrace znečišťujících látek a objem) jsou po technologických úpravách, provedených v předcházejících letech, stabilizovány a v jednotlivých letech dochází pouze k jejich oscilaci. Zpřísnění legislativních limitů pro vypouštění zbytkových koncentrací amoniaku si vyžádá v následujících letech rekonstrukci biologické ČOV se zavedením procesů nitrifikace a denitrifikace. [39]

3.9.1 Technologický postup výroben

Organizační provoz DEZY je členěn na tři výroby a spalovnu nebezpečných odpadů.

3.9.1.1 Výrobní zásobování vodou

Závod DEZA a.s. je zásobován pitnou vodou z veřejného rozvodu města Valašského Meziříčí. Užitková voda pro potřeby závodu (technologická, požární, oplachová) je odebírána z laguny ve Lhotce nad Bečvou, kde se akumuluje dešťová a drenová voda ze závodu. Z laguny je voda čerpána na úpravnu vody v závodě, filtrována a dodávána do rozvodů užitkové vody.

Demineralizovaná voda na výrobu páry se vyrábí z vody odebírané z řeky Bečvy, kde se na úpravně u Bečvy upravuje čířením a dekarbonizací. Po filtraci je dopravována potrubím DN 500 na chemickou úpravnu vody v závodě. Zde se ionexovou technologií vyrábí demineralizovaná voda v parametrech odpovídající destilované vodě pro potřeby energetiky, výroby ftalanhydridu a spaloven pevných i plyných odpadů.

Na CHÚV se rovněž upravuje vratný kondenzát z provozů. Změna ionexové technologie na CHÚV (náhrada souprouté za protiproudou regeneraci typu UPCORE, vrstvené anexové lože) přinesla cca 50% snížení regeneračních chemikálií (HCl, NaOH) a množství solí vypouštěných v odpadních vodách do řeky Bečvy.

Chladicí voda pro chlazení technologických celků je zajištěna dvěma cirkulačními okruhy s čerpacími stanicemi, nadzemními rozvody a chladicími věžemi:

- CVA - zásobuje provoz benzol a CHČOV
- CVB - zásobuje zbytek závodu

Kvalita chladicí vody v chladicích okruzích je upravována aplikací inhibitorů koroze, stabilizátorů tvrdosti a prostředky na omezení biologického oživení. Výsledky korozních zkoušek ukazují na podstatné snížení korozních rychlostí. Snížilo se rovněž zanášení chladičů a výměníků biologickými nánosy a úsadami, což umožnilo omezit četnost jejich čištění.

Technická četa zajišťuje technickými prostředky (hydročistič, vysokotlaká WOMA) čištění kanalizací a ostatních zařízení (zásobníky, výměníky, kolony) v celém závodě. Kanalizace a rozvody vodohospodářských objektů závodu jsou v převážné míře uloženy v zemi v celkové délce cca 60 km.

Kanalizace jsou rozděleny na:

- chemickou, která odvádí vody mírně znečištěné a vody vyčištěné z chemického čištění odpadních vod na biologickou čistírnu odpadních vod
- splaškovou, která odvádí vody ze sociálního zařízení na biologickou čistírnu odpadních vod
- dešťovou a dren, které odvádí čisté dešťové vody a vody z hloubkového drenu do laguny
- rozvody jsou určeny k rozvodu pitné, užitkové a chladicí vody

3.9.1.2 Výrobna čištění odpadních vod

Odpadní vody jsou v závodě segregovány a podle druhu a stupně znečištění čištěny.

Chemické čištění odpadních vod využívá fyzikálně chemické metody čištění vod:

- Odfenolování se provádí dvoustupňovou extrakcí na rotačních kolonách. V 1. stupni se fenol extrahuje z vody benzolem. Ve 2. stupni se v louhové extrakci fenol extrahuje z benzolu roztokem hydroxidu sodného, za vzniku fenolátu sodného.
- Oddehtování se provádí extrakcí benzolem. Po oddestilování vratného benzolu se získaný dehet vrací zpět do výroby.
- Odbenzolování se provádí ve výplňových pračkách desorpcí vzduchem. Zabenzolovaný vzduch je spalován na termické spalovně provozu VH.
- Odčpavkování vod se provádí jejich destilací na destilačních kolonách.
- Ozonizace odpadních vod se provádí na ozonizační jednotce skládající se z kontejneru, ve kterém je uložen generátor ozonu s příslušenstvím, a reaktoru. Ozon v množství 12 kg O₃/hod. se vyrábí z kyslíku, zdrojem je zásobník kapalného kyslíku s odpařovací jednotkou. V reaktoru dochází k reakci ozonu s prakticky všemi organickými sloučeninami obsaženými v odpadní vodě.
- Neutralizační stanice - zde se provádí před úprava zásaditých a kyselých vod před jejich vlastním čištěním.

Nedílnou součástí CHČOV je filtrace zvodnělých kalů na vakuovém filtru a jejich následné spálení na spalovně pevných odpadů. Produkty získané z odpadních vod na CHČOV (dehet, benzol, fenolát sodný) jsou vráceny zpět do výrobních provozů. Čpavkový destilát z technologie odčpavkování je využíván jako činidlo na teplárně při denitrifikaci spalin (snížení obsahu NO_x).

3.9.1.3 Biologické čištění odpadních vod

Vody předčištěné na CHČOV a vody mírně znečištěné jsou dočišťovány biochemickým procesem. Princip čištění je založen na biologickém odbourávání (mineralizaci) organických látek obsažených v odpadní vodě až na H₂O, CO₂, NH₃ příp. NO₃ pomocí speciálních druhů mikroorganismů koncentrovaných v tzv. aktivovaném kalu a vzdušného kyslíku.

Před vlastní BČOV je předřazena elektroflotační čistírna ke snížení obsahu dehtových látek v odpadních vodách. Po biologickém vyčištění následuje filtrace na pískových filtrech a vyčištěná voda odchází potrubím do pravé části laguny ve Lhotce, která slouží jako biologický rybník. Zde dochází k akumulaci, homogenizaci a dočištění odpadních vod. Přes odtokový objekt vyčištěná voda přepadá do recipientu, tj. řeky Bečvy.

Úkolem střediska čištění odpadních vod je vyčistit veškeré odpadní vody ze závodu tak, aby byl minimalizován jejich negativní vliv při vypouštění do řeky Bečvy. Maximální povolené hodnoty koncentrací i vypouštěné množství škodlivin do řeky Bečvy jsou stanoveny platným integrovaným povolením, vydaným Krajským úřadem Zlín. Kontrolu dodržování kvality vypouštěných vod dle podmínek integrovaného povolení provádí pravidelně autorizovaná laboratoř.

3.9.1.4 Spalovna nebezpečných odpadů:

Spalovna je určena k spalování nebezpečných odpadů (pevných, kašovitých, kapalných). Spalování probíhá v rotační peci s dohořivací komorou, která zajišťuje předepsanou zdržnou

dobu spalin 2 sec. při teplotě 900 °C. Spaliny dále prochází kotlem, kde se využívá tepla spalin k výrobě páry 3,6 MPa a prochází do bloku čištění spalin. Blok čištění spalin tvoří tkaninový filtr na odloučení prachových částic a třístupňová alkalická vypírka spalin na zachycení těžkých kovů, halogenidů, SO₂. Za vypírkou je zařazen blok adsorbérů s náplní aktivního uhlí, který slouží k dočištění spalin (specifické organické látky, zbytky těžkých kovů).

Přes spalinový ventilátor, který vytváří podtlak v celém procesu spalování, odcházejí spaliny do komína. Spalovna je vybavena měřením emisí, které kontinuálně měří provozní veličiny a vyhodnocuje splnění emisních limitů oxidů dusíku, oxidu uhelnatého, tuhých znečišťujících látek, celkového organického uhlíku, oxidu siřičitého, anorganických sloučenin chlóru.

Všechny emisní limity (desetiminutové, půlhodinové, denní) jsou plněny. Pravidelně se provádí jednorázová měření emisí autorizovanou firmou, která ověřují kontinuální měření emisí a slouží k posouzení schopnosti dané technologie dodržovat emisní limity. Autorizovaná měření potvrzují, že spalovna DEZA, a.s. dodržuje všechny stanovené limity včetně dioxinů.

Od roku 1992 byla pod provoz vodní hospodářství organizačně přiřčena provozní údržba. S využitím znalostí o specifických problémech zařízení technologického provozu se výrazně zlepšil stav údržby základních prostředků provozu. Důležitou součástí provozu je laboratoř mezioperační kontroly. Provádí analýzy všech druhů vod, které slouží ke kontrole a řízení všech technologických celků vodního hospodářství. Provádí rovněž analýzy vod pro ostatní provozy závodu (energetika, ftalanhydrid, fenolka, MTVCH). Laboratoř spalovny nebezpečných odpadů provádí analýzy odpadů spalovaných na spalovně i analýzy ostatních odpadů v závodě potřebné pro jejich zařazení a skládkování. Provoz vodní hospodářství (6. provoz vody a odpady) plně zabezpečuje současné potřeby závodu v oblasti zásobování vodou, čištění odpadních vod a nakládání s odpady.

3.9.2 Stručný technologický postup

3.9.2.1 Provoz 5540 - Chemické čištění odpadních vod (CHČOV)

Odpadní vody z provozů jsou čištěny různými technologickými postupy, které jsou dány jejich složením, resp. druhem znečištění. Technologie čištění jednotlivých druhů odpadních vod jsou založeny na těchto fyzikálně-chemických postupech:

- neutralizace
- koagulace
- odsazování a filtrace
- extrakce
- destilace
- desorpce

Vody s obsahem nerozpuštěných a emulgovaných látek (převážně dehtového původu) jsou zpracovávány na neutralizační čistírně. Úprava pH do neutrální oblasti se provádí pomocí kyseliny sírové v míchaných reaktorech. Vody prošlé neutralizační čistírnou jsou dále čištěny společně s dalšími odpadními vodami, které obsahují fenoly, dehty, čpavek.

Odpadní vody s obsahem fenolů a dehtovitých látek se čistí extrakčně za pomoci mezifrakce jako extrakčního činidla. Oddehtování se provádí protiproudě na kolonách

s výplní Raschigových kroužků, uložených na několika patrech, při poměru odpadní voda: mezifrakce = 10:1.

Za oddehtováním následuje odfenolování na rotačních diskových extraktorech při poměru odpadní voda: mezifrakce = 1:1. Regenerace extrakčního činidla se provádí destilací (odstranění dehtu) a třístupňovou louhovou extrakcí (odstranění fenolů).

Odpadní vody obsahující benzol (který se do odpadních vod vnáší rovněž předcházejícími extrakčními pochody) a současně i čpavek a sirovodík, se čistí destilací na kolonách se zvonkovými patry.

Na destilačních kolonách se rovněž odstraňuje 2-ethylhexanol z odpadních vod z výroby DIOF. Hlavový produkt odčpavkovacích kolon - čpavkový destilát - se likviduje spalováním. Patní produkt - vyčištěná odpadní voda - se vypouští do chemické kanalizace.

Odpadní vody obsahující pouze benzol se čistí desorpčně na odbenzolovacích pračkách. Odpadní voda je nastříkována shora, stéká po výplni dolů, přičemž se setkává s protiproudem vzduchu, který je do pračky vháněn zespodu dmychadly. Benzol přechází z vody do vzduchu. Zabenzolovaný vzduch je likvidován na ZTČ (zařízení pro termické čištění). Odbenzolovaná odpadní voda je spolu s ostatními vypouštěna do chemické kanalizace.

Kaly vzniklé při zpracování OVOV spolu s kaly dovezenými z BČOV se zahušťují na bubnovém vakuovém filtru s náplavovou vrstvou dřevité moučky a spalují na spalovně odpadů. [25, 39]

3.10 Transport a uchování vzorku

Transport se v současné době stal významným krokem analytického postupu. Lokality odběru vzorků jsou často poměrně vzdáleny od laboratoře, ve které bude analýza probíhat, a proto je nutná přeprava. K minimalizaci nepříznivých vlivů během přepravy je nutné dodržovat určitá pravidla už při procesu vzorkování.

Mezi tato pravidla lze zařadit vhodný výběr vzorkovací nádoby (materiál, barva, průsvitnost), způsob plnění vzorkovací nádoby, dohled nad možností kontaminace vzorku z okolního prostředí a množství analytu ve vzorkovacích nádobách. U volatilních a semivolatilních sloučenin se musí vzorkovací nádoby plnit těsně až po okraj, z důvodu uvolňování analytů do vzduchu volného prostoru vzorkovací nádoby a po otevření následné ztráty analytů. Po dobu přepravy je pak důležitá těsnost víčka vzorkovací nádoby a teplota, které je vzorek během přepravy vystaven.

Po dopravení vzorků do laboratoře by tyto měly být okamžitě nebo v co nejkratším čase zpracovány a analyzovány. Ne vždy je to však díky technickým podmínkám možné. Proto jsou vzorky skladovány. Skladování, pokud je to jde, by mělo probíhat v nádobách, do kterých byl vzorek odebrán. Tedy, mělo by s ním být co nejméně manipulováno, aby se omezily možné ztráty a vnesení chyby.

Vzorky by měly být skladovány v chladu a temnu. Nízká teplota eliminuje ztráty vypařováním a biodegradací analytu, temno pak eliminuje možnosti fotodegradace analytu i za nízkých teplot. Nejčastěji se teploty skladování pohybují v rozmezí od +4 do -20 °C (teplota chladničky nebo mrazícího boxu). Vzorky se skladují většinou při teplotě 2 °C až 5 °C a teprve před rozbořem se temperují na požadovanou teplotu. V některých případech lze ke vzorku přidat konzervanty. Jejich použití je však často velmi sporné a ve většině případů nevhodné. Použitím konzervačních látek se předchází hlavně mikrobiální degradaci. Jako zástupce můžeme uvést dichlormethan nebo trichlormethan. [35]

3.11 Izolace analytů z matrice

3.11.1 Extrakce

Proces extrakce chápeme jako převod analytu fázovým rozhraním v dvousložkovém systému, kde jedna fáze je skupenství plynného, kapalného nebo pevného a druhá fáze je kapalná nebo pevná, tj. dochází k procesům adsorpce a absorpce.

Extrakční systémy lze tedy rozdělit dle skupenství fází na :

1. z *pevné do kapalné fáze* – z pevného vzorku se rozpouští požadovaná složka do vhodného rozpouštědla; např. použitím Soxhletova extraktoru.
2. z *kapalné do kapalné fáze* – ustanovení rozdělovací rovnováhy složky v systému dvou nemísitelných kapalin.
3. z *kapalné na pevnou fázi* – extrakce pevnou fází.
4. z *plynné na pevnou fázi* – proces adsorpce
5. z *plynné do kapalné fáze* – proces absorpce

Složky vzorku se separují na základě afinit ke zvoleným nemísitelným fázím, z nichž výchozí fáze v rámci této práce je kapalina – odpadní voda.[40] Extrakční metody využíváme především k separaci, čištění od balastních složek a zkoncentrování látek obsažených ve složitých maticích. [41]

3.11.1.1 Extrakce kapalina - kapalina

Je to extrakční metoda, v níž dochází k ustavení fázové rovnováhy mezi dvěma nemísitelnými, vzájemně neinteragujícími kapalinami. [40]

Při použití této metody se řídíme pravidlem „*podobné se rozpouští v podobném*“, a proto volíme extrakční rozpouštědlo, ve kterém má sledovaný analyt větší rozpustnost než v původním kapalném vzorku. Ve většině případů se jedná o vodný vzorek a volíme vhodné organické rozpouštědlo. [41]

Extrakci kapalina - kapalina lze rozdělit podle:

- druhu extrahované látky
 1. organické látky (přímá extrakce do vhodného rozpouštědla).
 2. anorganické látky (ionty ve vodném roztoku – převedení do extrahovatelných komplexů).
- způsobu provedení
 1. jednostupňová extrakce (ustavení jediné rovnováhy mezi fázemi).
 2. mnohostupňová extrakce (opakování jednostupňové extrakce v několika oddělených v krocích).
 3. kontinuální extrakce (ustavení mnoha rovnováh; stálý kontakt fází v protiproudém pohybu) [40]

3.11.1.2 Rovnováha v systému kapalina-kapalina

Pro popis ideální extrakční rovnováhy, kdy dojde k rozdělení analytu mezi dvě fáze lze použít Gibbsovo fázové pravidlo, které při konstantní teplotě, tlaku (vnější veličiny) a jedné rozdělované složce udává jeden stupeň volnosti, tj. určením aktivity složky ve výchozí fázi (vodné a_1) určíme aktivitu ve fázi druhé (organické a_2).

Nernstův distribuční zákon získáme z rovnosti chemických potenciálů složky v obou fázích při rovnováze (μ^0), kde K_D je termodynamická distribuční konstanta:

$$\frac{a_1}{a_2} = e^{(\mu_1^0 = \mu_2^0) / RT} = K_D$$

(Rov. 1)

Pro vyjádření koncentrační distribuční konstanty použijeme rovnovážné koncentrace látky X, která se rozděluje mezi fáze:

$$\frac{[X]_2}{[X]_1} = K'_D$$

(Rov. 2)

Ve většině případů jsou koncentrace látek velmi nízké (stopové) a jejich aktivitní koeficienty jsou proto blízké jedné. Pak platí:

$$K'_D \approx K_D$$

(Rov. 3)

Reálné extrakční systémy vykazují odchylky od ideality, a to především v důsledku částečné mísitelnosti fází a interakcí látek s rozpouštědlem. Vzájemným protřepáním rozpouštědel před extrakcí prakticky předcházíme odchylkám způsobeným částečnou mísitelností fází.

V reálném systému se složky mohou objevovat ve více formách (disociace, ovlivňujeme hodnotou pH) a mají proto vlastní rozdělovací konstantu. Nás zajímá celková analytická koncentrace látky jako suma všech forem dané látky za daných podmínek po ustanovení rovnováhy. Pro popis rovnováhy v takovémto systému proto použijeme tzv. rozdělovací poměr q , kde c_i jsou celkové analytické koncentrace extrahované látky: [41]

$$q = c_2 / c_1$$

(Rov. 4)

Výtěžek extrakce

Při extrakci se snažíme o převedení co největšího množství analytu z původního vzorku do vhodného rozpouštědla. Rozpouštědlo volíme takové, aby v něm měl analyt větší rozpustnost než v původním vzorku. Výtěžnost extrakce je proto dána poměrem vyextrahovaného a celkového množství analytu v systému (část analytu zůstává v původním vzorku):

$$D = \frac{m_2}{m_2 + m_1} = \frac{q \cdot V_2}{q \cdot V_2 + V_1} = \frac{q}{q + \frac{V_1}{V_2}}$$

(Rov. 5)

kde m_1 je množství analytu ve vodné fázi a m_2 ve fázi organické; V_2 a V_1 jsou objemy organické a vodné fáze.

Účinnost extrakce E je dána vztahem:

$$E = \frac{100q}{q + \frac{V_1}{V_2}} = 100 \cdot D \quad (\%)$$

(Rov. 6)

Účinnost extrakce zvýšíme pokud extrahujeme n -krát s menším množstvím čistého rozpouštědla:

$$D_n = D(1-D)^{n-1} \quad (\text{Rov. 7})$$

Po provedení n extrakci, lze vyjádřit účinnost extrakce E_n :

$$E_n = 100 \left[1 - \left(\frac{100 - E}{100} \right)^n \right] (\%) \quad [41,42] \quad (\text{Rov. 8})$$

3.11.1.3 Zakoncentrování extraktů a snížení objemu rozpouštědla

Moderní chromatografické analytické metody pracují s velmi malými objemy vzorků (řádově μl) a jsou schopny detekovat nanogramové koncentrace. Po extrakci kapalnými rozpouštědly jsou cílové analyty rozpuštěny řádově v desítkách mililitrů rozpouštědla a obsahují velmi nízké koncentrace analytů. Proto je nutné snížit objem rozpouštědla, čímž se docílí i zkoncentrování analytů. [42]

3.12 Identifikace a kvantifikace analytů

3.12.1 Princip chromatografie

Chromatografie je separační metoda, tedy metoda, při které se oddělují – separují složky obsažené ve vzorku. Je to metoda kvalitativní a kvantitativní analýzy vzorku. V chromatografii se vzorek vnáší mezi dvě zájemně nemísitelné fáze. Stacionární fáze je nepohyblivá, mobilní fáze je pohyblivá. Vzorek umístíme na začátek stacionární fáze. Pohybem mobilní fáze přes stacionární fázi je vzorek touto soustavou unášen. Složky vzorku mohou být stacionární fází zachycovány, a proto se při pohybu zdržují. Více se zdrží složky, které jsou stacionární fází poutány silněji. Tím se postupně složky od sebe separují a na konec stacionární fáze se dostávají dříve složky méně zadržované.

Rozdělení chromatografických metod

Chromatografických metod je velké množství. Proto je účelné jejich rozdělení do určitých skupin. Vzhledem ke značné různorodosti se dělí podle několika hledisek:

- podle skupenství mobilní fáze:
 - kapalinová chromatografie (Liquid Chromatography – LC) mobilní fází je kapalina.
 - plynová chromatografie (Gas Chromatography – GC) mobilní fází je plyn.
- podle uspořádání stacionární fáze:
 - kolonová chromatografie – stacionární fáze je umístěna v trubici (koloně)
- plošné techniky:
 - papírová chromatografie (Paper Chromatography – PC) stacionární fáze je součástí chromatografického papíru.

- tenkovrstvá chromatografie (Thin Layer Chromatography – TLC) stacionární fáze je umístěna na pevném plochem podkladu (např. skleněné desce nebo hliníkové fólii). [40]

Podle povahy děje, který převládá při separaci

Obvykle se při separaci uplatňuje několik fyzikálně-chemických dějů současně, ale jeden z nich převládá. [40]

- **Rozdělovací chromatografie**

K dělení látek dochází na základě rozdílné rozpustnosti v nepohyblivé fázi (zakotvené kapalině) a pohyblivé fázi v důsledku různého rozdělovacího koeficientu. Zakotvenou fázi může být voda nebo jiné rozpouštědlo různé polarity. Použije-li se jako zakotvená fáze organické rozpouštědlo, hovoříme o extrakční chromatografii. Při dělení látek plynného skupenství na organické látky zakotvené na povrchu porézního nosiče se jedná o chromatografii plyn-kapalina. [36, 41, 43]

- **Adsorpční chromatografie**

Separační funkci určuje adsorpční koeficient dělených složek pro daný sorbent s přihlédnutím k dané adsorpční izotermě. K rozdělení směsi látek dochází na základě interakcí složek s kapalnou a pevnou fází (např. při chromatografii na tenké vrstvě adsorbentu v přítomnosti různě polárních rozpouštědel) nebo mezi plynnou a pevnou fází (chromatografie plyn-pevná fáze).

- **Iontově-výměnná chromatografie**

Rozdělení iontů na základě výměny iontů mezi stacionární fází tvořenou iontoměničem a mobilní fází obsahující ionty elektrolytu. Rozhodující je afinita dělených iontů k funkční skupině iontoměniče, velikost elektrického náboje iontů a koncentrace iontu. Těžiště použitelnosti metody je v anorganické analýze při stanovení iontů prvků.

- **Gelová permeační chromatografie (separace podle velikosti molekul)**

(GPC – gel permeation chromatography nebo SEC – size exclusion chromatography – systém se stacionární fází s cíleně připravenou distribucí velikosti pásů)

Složky směsi se dělí podle různé velikosti molekul na vrstvě nabobtnalého gelu (polydextran) ve stejném rozpouštědle. Velké molekuly procházejí vrstvou stacionární fáze, menší se zadržují v důsledku různé velké difuze do pórů částec gelu. Při aplikaci této metody se uplatňuje zvýšenou měrou viskozita vzorku, která ovlivňuje difusi a může snížit průchodnost kolonou.

- **Afinitní chromatografie**

Stacionární fáze je schopna vázat ve vzorku právě určité složky, ke kterým má úzce selektivní vztah (afinitu). Afinitní chromatografie, a to jak v klasickém uspořádání, tak v HPLC, se v poslední době velmi rozvíjí, zejména v důsledku velkého pokroku v biomedicíně a v biotechnologiích, kde se stala nepostradatelnou metodou. Afinitní chromatografie je založena na silných biospecifických interakcích analytů s komplementárními látkami (nazývají se ligandy). [36, 40, 41, 43]

3.12.1.1 Kolonová (sloupcová) chromatografie LSC

Metoda, jinak zvaná též adsorpční kapalinová chromatografie LSC, využívá mezimolekulových přitažlivých sil mezi stacionární fází a analytem. [40] V kapalinové adsorpční chromatografii se používá silně polární adsorbent (silikagel, florisil, oxid hlinitý, alumina) a nepolární nebo slabě polární mobilní fáze (n-heptan, izooktan, hexan). Tuhé částice adsorbentu mohou být:

- nepravidelné plně porézní se specifickým povrchem 100 – 500 m²/gram. Jsou relativně levné, mají velkou kapacitu, jsou použitelné pro preparativní chromatografii, menší účinnost a permeabilitu
- sférické povrchově porézní se specifickým povrchem 5 – 15 m²/gram. Mají malou kapacitu, jsou použitelné pro analytické separace s velkou separační účinností
- sférické plně porézní s vysokou účinností, kapacitou a permeabilitou. [40]

Sorbenty mají schopnost zadržovat na svém povrchu velké množství polárních rozpouštědel, především pak vody a snižovat tak svou aktivitu. Sorbenty lze aktivovat zahřátím (silikagel 3 hod. při 180 °C, alumina 6 – 16 hod. při 400 °C). Sorpční účinnost roste s polaritou sorbentu.

Silikagel je sušený amorfní gel kyseliny křemičité s velkou afinitou k vodě, je stálý vůči kyselinám. Má také slabší iontoměničové vlastnosti (kationtoměnič). Silikagelové adsorbenty lze využívat pouze v prostředí neutrálním a slabě kyselém. V tomto prostředí je významná silná retence bazí.

Hlavním mechanismem separace je adsorpce na povrchu tuhého adsorbentu podle Langmuirovy isotermy. Adsorpční distribuční konstanta $K_{D,A}$ pro látku A je:

$$K_{D,A} = \frac{(c_A)_s}{(c_A)_m}$$

[36] (Rov. 9)

Rozpuštěné analyty soutěží s rozpouštědlem o místa na povrchu stacionární fáze, jejíž adsorpční aktivita je dána jak počtem adsorpčních míst, tak její polaritou. Proto je nutná vhodná volba mobilní fáze (elučního rozpouštědla), charakterizované svou eluční silou. Větší eluční síla rozpouštědla způsobí jeho lepší adsorpci na stacionární fázi při soutěži se s analyty a rychleji tak tyto složky eluuje. Mobilní fáze má mít dostatečně nízkou viskozitu, aby nekladla velký odpor proti převodu hmoty a protékala kolonou dostatečně rychle při daném tlaku a nenarušovala sorbent. Obecně jsou nepolární analyty eluovány nepolárními rozpouštědly a polární polárními. Velikost adsorpce složky roste s klesající hodnotou eluční síly rozpouštědla a s rostoucí vlastní polaritou složek. Retenční časy analytů tak rostou v pořadí nepolární alifatické uhlovodíky, aromatické uhlovodíky, halogensloučeniny, ethery, terciální aminy, nitrosloučeniny, ketony, aldehydy, primární aminy, alkoholy, fenoly, až po vysoce polární karboxylové a sulfonové kyseliny. Eluční síla rozpouštědel roste v pořadí pentan, toluen, benzen, ethylbromid, propanol, ethylacetát, izopropanol, dioxan, ethanol, aceton. Voda deaktivuje povrch vazbou na adsorpční místa. Eluci lze provádět izokraticky s jedním rozpouštědlem, případně směsí nebo gradientově s postupnou změnou polaritu směsi rozpouštědel. [40, 41]

PAU se nanáší na kolonu se silikagelem rozpuštěným v nepolárním rozpouštědle (petrolether, n-hexan) a po vsáknutí se z kolony eluují směsí stejného rozpouštědla s polárnějšími (6 obj% acetonu nebo 20 obj% diethyletheru), přičemž polární látky zůstanou adsorbovány. [46]

3.12.2 Kapalinová chromatografie

V kapalinové chromatografii je mobilní fází kapalina. Na rozdíl od plynové chromatografie rozhodují o separaci složek vzorku nejen jejich interakce se stacionární fází, ale velmi výrazně i použitá mobilní fáze. Během separace se analyt rozděluje mezi mobilní a stacionární fází. [40]

Kapalinová chromatografie se využívá především k separaci směsi látek, které jsou netěkavé nebo špatně těkavé a termicky labilní (až 85% všech sloučenin). K separaci využívá různé systémy pevné nebo kapalné stacionární fáze a kapalné mobilní fáze. Na rozdíl od plynové chromatografie hraje mobilní fáze v případě kapalinové chromatografie aktivní roli. Podle mechanismu separace se používají rozpouštědla, resp. rozpouštědlové směsi různé polarity, přičemž změna vlastnosti mobilní fáze je v systému s danou stacionární fází hlavním faktorem ovlivňujícím retenci jednotlivých složek směsi a tím i jejich vzájemné rozdělení. Vliv teploty se neuplatňuje tak významně jako u plynové chromatografie, i když u složitých směsí látek umožňuje změna teploty separačního systému dosáhnout lepšího rozlišení zón jednotlivých složek. [35]

3.12.2.1 Vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC)

PAU se nejčastěji separují kapalinovou chromatografií s obrácenými fázemi (RP-HPLC), která pracuje s nepolární stacionární fází (silikagel, na kterém jsou chemicky vázány alkyly, buď oktadecyl C18 nebo oktyl C8) a polárním eluentem (vodné roztoky methanolu, acetonitrilu, tetrahydrofuranu aj.). [40]

Nemodifikovaný silikagel má menší uplatnění. Pro separaci obtížně dělitelných izomerů byly připraveny sorbenty, na jejichž povrchu byly chemicky vázány sloučeniny schopné s PAHs tvořit EDA-komplexy. Nevýhodou těchto sorbentů je ovšem menší účinnost. K eluci slouží vodné roztoky methanolu, acetonitrilu, tetrahydrofuranu apod. S rostoucím obsahem vody v mobilní fázi eluční objemy stoupají.

Eluční objemy separovaných složek rostou s počtem atomů uhlíku v molekule. Přitom nárůst na 1 „alkylový“ uhlík je větší než pro 1 „aromatický“ uhlík. Proto jsou v tomto systému zpravidla dobře odděleny základní aromatické uhlovodíky od svých alkylderivátů, ale na druhé straně alkylderiváty nižších PAHs mohou rušit stanovení PAHs s vyšší molekulovou hmotností (tato vlastnost separačního systému není zpravidla na závadu; např. PAHs sorbované na prachových částicích v ovzduší obsahují velmi málo alkylovaných složek). Dělení izomerů PAHs je v kapalinové chromatografii v některých případech lepší než v GC. Absolutní účinnost separačního systému, vyjádřená počtem pater, je vždy vyšší v chromatografii plynové (asi o 1 řád). [44, 45, 46]

Kolony

Mnoho rozličných aplikací kapalinové chromatografie podmiňuje existenci velkého množství kolon různé délky, vnitřního průměru a náplně. Pro většinu rutinních analýz jsou kolony zhotoveny z nerezové oceli. Kolony pro analytické využití jsou poměrně krátké (zpravidla 10, 15 nebo 25 cm). Vnitřní průměr je většinou 2,1 nebo 4,6 mm. Běžný průtok eluentu je 0,2 – 2 ml za minutu. Pro rychlé separace, stačí-li účinnost do 4000 teoretických pater, jsou vhodné krátké analytické kolony délky jen 3 cm. Jsou levnější a při rychlých analýzách spotřebují malé množství mobilní fáze. Objemový průtok eluentu je 4 ml za minutu. Náplňový materiál pro analytické kolony má průměr částic 3 až 10 μm (kratší

kolony jsou plněny jemnější náplní). Kolony s velmi malým vnitřním průměrem mají vnitřní průměr 1 – 2 mm a délku nejčastěji do 25 cm. Mají vysokou účinnost, nejsou drahé a spotřebují málo rozpouštědla (10 – 100 μ l za minutu).

Jako ochrana hlavní kolony jsou hojně používány předklony umístěné mezi čerpadlo a dávkovací zařízení nebo ochranné kolony umístěné mezi dávkovací zařízení a analytickou kolonu. Způsobují jen malé rozšíření pásů a chrání kolonu před nečistotami a nerozpustnými materiály

K separaci PAHs v kapalinové chromatografii se používá systému obrácených fází se speciálními kolonami délky 15 – 25 cm o vnitřním průměru 2,1 – 4,6 mm, naplněné oktadecylsilikagelem se sférickými částicemi o průměru 3 – 5 μ m. Aby bylo možno analyzovat celou paletu PAHs (C_{10} – C_{24}), používá se gradientová eluce. Nejprve jsou z kolony vymyty PAHs s nízkou molekulovou hmotností (mobilní fáze s nejvyšším obsahem vody). Postupně se snižuje obsah vody a eluční síla mobilní fáze vzrůstá. Tím se zrychluje eluce PAHs s vyšší molekulovou hmotností a současně se zvyšují výšky píků na chromatogramu. Při izokratické eluci, s neměnným složením mobilní fáze, šířky píků vzrůstají s rostoucími elučními objemy. Tento jev nepříznivě ovlivňuje mez detekce těchto složek, které eluují později. [40]

Detektory

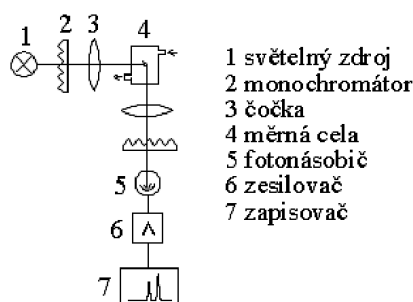
Detektory v HPLC by měly být selektivní pro analyty a málo citlivé na mobilní fázi. Průtočná cela detektoru musí snést tlak mobilní fáze a udržet těsnost.

Detekce v kapalinové chromatografii dlouho pracovala s osvědčenými spektrofotometrickými detektory, které zaznamenávaly absorpci ultrafialového záření. Detektory s proměnnou vlnovou délkou umožňují zvolit pro detekci vlnovou délku v absorpčním maximu stanovované látky a tím zvýšit selektivitu stanovení. Vzhledem k požadavkům na nízkou mez detekce a zvýšenou selektivitu jsou fotometrické detektory nahrazovány detektory spektrofluorimetrickými (detekční limity pro PAHs: až pg).

Detektory jsou programovatelné, takže pro určitý časový okamžik se nastaví zvolená excitační a emisní vlnová délka tak, aby zvolené parametry byly vhodné pro detekci právě eluovaných látek (parametry lze měnit během separace). Vhodnou volbou excitačních a emisních vlnových délek lze často získat spektra jednotlivých látek i pro směs několika fluoreskujících složek. Detektory jsou také vybaveny rychlým snímáním spektra analytu v průtočné cele (asi za 1 sec), ale tato spektra nebývají příliš kvalitní. [44, 45, 46]

Tyto detektory jsou velmi selektivní pro látky, které mají přirozenou fluorescenci nebo je lze na fluoreskující deriváty převést. Jsou rovněž velmi citlivé, zhruba o tři řády citlivější než UV spektrofotometrické (detekční limit v pg ml^{-1}). Analyt je ozařován zářením o určité vlnové délce (excitující záření ze zdroje, tj. rtuťové výbojky, deuteriové, wolframové či xenonové lampy či laseru) a produkuje záření o větší vlnové délce (emitované záření). Výhoda laserů tkví ve velké intenzitě a koherentnosti jejich záření. Tento detektor je využíván tehdy, je-li vyžadována současně vysoká selektivita a citlivost měření, tj. při stopových analýzách látek v komplikovaných matricích, např. při sledování metabolitů léčiv, při analýze aminokyselin, složek nukleových kyselin atd. [40]

Používá se k detekci látek vykazujících fluorescenci nebo látek, jejichž deriváty fluoreskují. [44, 45, 46]



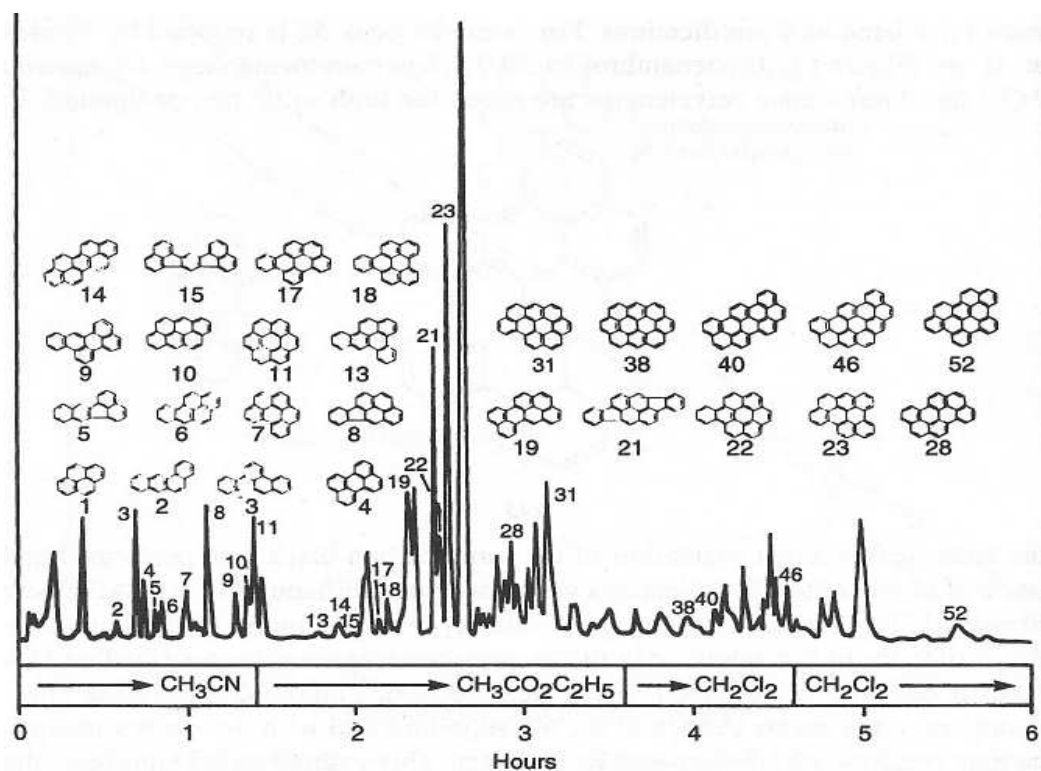
Obr. 7: Schéma fluorescenčního detektoru

Spektrofluorimetrické detektory, které jsou v místě výstupní štěrby emisního monochromátoru vybaveny lineární soustavou fotodiod (DAD – detektor s diodovým polem), zaznamenávají kvalitní fluorescenční spektra eluujících látek nepřetržitě, ale citlivost těchto detektorů je nižší, než u předchozího typu.

Kapalinová chromatografie PAHs s fluorimetrickou detekcí začíná odstraněním kyslíku z mobilní fáze (probublávání mírným proudem helia asi 2 hod), není nutné, je-li přístroj vybaven vakuovým odplyňovačem) protože kyslík zháší nebo snižuje intenzitu fluorescence. Potom se ve zvoleném separačním systému změní retenční časy složek, které mají být stanoveny. Látky se detegují při určitých (tabelovaných) excitačních a vlnových délkách. Na kolonu se dávkuje směs vytvořená z přečištěného extraktu, který byl odpařen do sucha a naředěn methanolem nebo acetonitrilem. Jistého zjednodušení chromatogramu velmi komplikované směsi lze dosáhnout tak, že se do mobilní fáze přidá malé množství činidla selektivně „zhášejícího“ fluorescenci určitých typů látek. K separaci PAHs je možno použít také izokratickou eluci, která je časově náročnější, ale umožňuje lepší reprodukovatelnost retenčních časů. Vybrané PAHs se stanoví ze dvou izokratických analýz, kdy při druhé analýze jsou zvoleny jiné vlnové délky a stanoveny jiné složky než v analýze první. I tak se u terénních vzorků stává, že ne všechny PAHs jsou odděleny od interferujících komponent, což se projeví na tvaru píku. [44,45,46] Látky se detekují při excitačních a emisních vlnových délkách. Možný výběr excitačních a vlnových délek je uveden v tab. 6.

Tabulka 6: Excitační a emisní vlnové délky některých PAU při fluorimetrické detekci [45]

Sloučenina	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)
Fluoren, fenanthren	248	374
Anthracen, fluoranthren	232	420
Pyren, benz[a]anthracen	264	384
Chrysen, benzo[b]fluoranthren	295	405
Benzo[k]fluoranthren, benzo[a]pyren	295	405
Dibenzo[a,h]anthracen, benzo[ghi]perylene	295	405
Indeno[1,2,3-cd]pyren	300	500



Obr. 10: HPLC chromatogram s DAD detekcí vysokomolekulárních PAU [18]

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité přístroje, zařízení a software

Přístroje a zařízení:

- Analytické váhy HR-120, A&D Instruments, Japonsko
- Předvážky DL-2, Denver Instrument, USA
- Rotační vakuová odparka RVO Büchi Rotavapor R-205 s vodní lázní B-490 a elektronickým řízením vakua V-800, Laborortechnik AG, Švýcarsko
- Sušárna ULE 500, Memmert, Německo
- Přístroj pro odpařování pod dusíkem – EVATERM, Labicom, ČR
- UV lampa VL-6LC, Bioblock Scientific, Francie
- Ultrazvuková vodní lázeň, typ Teson 4, Tesla, ČR
- další běžné vybavení analytické laboratoře

Kapalinová chromatografie:

- HPLC Agilent 1100 Series (Agilent Technologies, Waldbronn, SRN)
 - Isokratická pumpa, vakuový odplyňovač mobilní fáze, automatický dávkovač, UV detektor, kolonový termostat,
 - automatický sběrač frakcí
 - Kolona aminopropylsilikagelová Tessek Separon SGX-NH2 7 µm, 8 x 250mm, Tessek Ltd., ČR
 - ChemStation Rev. A. 10. 02, Agilent Technologies 2004, Waldbronn, SRN
- HPLC Agilent 1100 Series (Agilent Technologies 2004, Waldbronn SRN)
 - Gradientová pumpa, vakuový odplyňovač mobilní fáze, automatický dávkovač, kolonový termostat, UV-VIS detektor s diodovým polem, Agilent 1100 FLD detektor
- kapalinový chromatograf ECOM (ECOM, s.r.o., Praha, ČR)
- Kolona Supelcosil™ LC-18-DB 5 µm, 2,1 x 250 mm, Supelco, USA + LC – 18. 2,1 x 2,0 mm, Supelco, USA
- ChemStation Rev. B. 01. 01, (Agilent Technologies 2001 – 2005)

Softwarové vybavení:

- Microsoft Windows XP
- Microsoft Office 2003
- HP ChemStation for LC Rev. A. 04. 02, Hewlett Packard 1990 – 1996
- ACD ChemSketch 50, verze 2.4.1.0, (Advanced Chemistry Development, Inc.)
- Clarity Chromatography station, verze 2.4.1.65, 2003

4.2 Chemikálie a standardy

Standardy:

- dibenzo[a,l]pyren 99% (Dr. Ehrenstorfer, GmbH, Německo)
- dibenzo[a,e]fluoranthén 99,4% (Dr. Ehrenstorfer, GmbH, Německo)
- coronen (Accustand)
- nafto[2,3-a]pyren 98%
- dibenzo[a,e]pyren (Accustand)

- dibenzo[a,h]pyren (Accustand)
- dekacyklen 96% (Dr. Ehrenstorfer, GmbH, Německo)
- dibenzo[a,i]pyren (Accustand)
- cyklopenta[c,d]pyren 50 µg/ml (Accustand, rozpuštěno v toluenu)
- 5 – methylchrysen 1000 µg/ml (Laboratory Use Only – See MSDS)

Technické plyny:

- Dusík žárovkárenský (Messer Technogas, ČR)
- Helium 4.6 (Messer Technogas, ČR)
- Stlačený vzduch (Messer Technogas, ČR)
- Dusík 4.0 pro vysoušení (Messer Technogas, ČR)

Rozpouštědla:

- n-hexan (Merck, Německo)
- dichlormethan (Merck, Německo)
- acetonitril (Merck, Německo)

Sorbenty:

- silikagel 60, velikost částic 0,063 – 0,2 mm (70 – 230 mesh ASTM), Fluka, Švýcarsko
- aktivovaný silikagel 60, velikost částic 0,063 – 0,2 mm (70 – 230 mesh ASTM), Fluka, Švýcarsko (aktivace po dobu 4 hodin při 180 °C)
- síran sodný bezvodý p.a., Onex

4.3 Pracovní postupy – kalibrace

4.3.1 Kalibrace HPLC

4.3.1.1 Příprava pracovních roztoků standardů pro HPLC

Na analytických vahách bylo naváženo takové množství standardů, aby zásobní roztoky, připravené do vialek ($V = 1,5$ ml) měly přibližnou koncentraci $c = 100$ µg/ml. Standardy byly váženy přímo do vialek a k nim byl přidán 1 ml dichlormethanu, ve kterém byly roztoky rozpuštěny.

Díky špatné rozpustnosti analytů v rozpouštědle byla při přípravě všech roztoků použita ultrazvuková lázeň po dobu 20 minut.

4.3.1.2 Příprava kalibračních roztoků standardů pro HPLC

Z pracovních roztoků standardů byly rozředěny kalibrační roztoky o přibližné koncentraci 10 µg/ml a byly vždy připraveny na objem 1 ml.

4.4 Pracovní postupy – optimalizace

Při extrakci byla zkoušena dvě rozpouštědla: n-hexan a benzen. Při srovnání výsledků na HPLC po oddělení frakcí bylo zjištěno, že n-hexan je lepší rozpouštědlo pro stanovení PAHs v odpadních vodách. Měřítka v rozhodování měl i fakt, že n-hexan je méně zdravotně závadný než benzen.

4.5 Pracovní postup při zpracování reálných vzorků

4.5.1 Odběr a uchování vzorku

Vzorkování a odběr odpadní vody v DEZE proběhlo v tyto dny:

- středa 18. 3. 2009 12:00 hodin
- středa 25. 3. 2009 12:00 hodin
- středa 1. 4. 2009 12:00 hodin

Vzorky vody byly odebírány do skleněných lahví o objemu 1 l a uzavřeny víčkem. Vzorek byl vždy skladován maximálně 72 hodin v ledničce při teplotě 4 °C.

Tabulka 7: Seznam odebraných vzorku a dny odběru

Vzorek	Název vzorku	Odběr 18. 3. 2009	Odběr 25. 3. 2009	Odběr 1. 4. 2009
1	Anthracen (jímka XX)	odebráno	odebráno	odebráno
2	Odpadní voda dehtová -surová	odebráno	odebráno	odebráno
3	Odpadní voda fenol 1– surová	odebráno	odebráno	odebráno
4	Odpadní voda fenol 1 – vyčištěná	odebráno	odebráno	odebráno
5	Odpadní voda fenol 2 – surová	odebráno	odebráno	odebráno
6	Odpadní voda fenol 2 – vyčištěná	odebráno	odebráno	odebráno
7	Elektroflotace surová	odebráno	neodebráno	odebráno
8	Elektroflotace vyčištěná	odebráno	neodebráno	odebráno
9	Biologická čistírna odpadních vod	odebráno	odebráno	odebráno
10	Výúst' 1	odebráno	odebráno	odebráno



Obr. 11: Ukázka reálných vzorků 2. sady (odběr 25. 3. 2009)

4.5.1.1 Postup

150 ml vzorku vody bylo smícháno s 50 ml n-hexanu v dělicí baňce, protřepáno 15 minut a po oddělení dvou vrstev byla horní (hexanová) vrstva odebrána a třepání bylo opakováno s dalším podílem n-hexanu. Poté byla odstraněna spodní vrstva vzorku. Organická fáze byla dosušena přidávkem malého množství bezvodého síranu sodného a spojena s prvním hexanovým podílem. Tento vzorek byl odpařen na RVO na objem 1 ml. [47,48]



Obr. 12: Extrakce odpadní vody



Obr. 13: Detail dělící baňky

4.5.2 Zahuštění extraktů a úprava vzorků pro skupinovou frakcionaci

Snížení objemu spojených organických extraktů bylo provedeno pomocí rotační vakuové odparky (RVO) Büchi Rotavapor R-205 s vodní lázní B-490 a elektronickým řízením vakua V-800 (Laborortechnik AG, Švýcarsko).

Parametry zahušťování:

- teplota vodní lázně: 40°C
- tlak: 30 kPa
- počet otáček: 50 min⁻¹
- konečný objem extraktu: 1 ml



Obr. 14: RVO ve fázi zahušťování (BÜCHI, Švýcarsko)

4.5.3 Skupinová frakcionace extraktů

První fází skupinové frakcionace byla kapalinová adsorpční chromatografie (LSC), při níž se mělo docílit zachycení studovaných polyaromátů a odstranění balastních látek a následovala skupinová frakcionace vysokomolekulárních polyaromátů od nižších pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC).

4.5.3.1 Kapalinová adsorpční chromatografie (LSC)

Ke zkoncentrovanému extraktu bylo přidáno malé množství neaktivovaného silikagelu (0,5 g) a suspenze byla promíchána pomocí ultrazvukové lázně. Pod mírným proudem dusíku bylo odpařeno rozpouštědlo až do dosažení do sytké konzistence.

Pro LSC byla připravena skleněná kolona s teflonovým kohoutem, ke sledování průchodu aromátů byla použita UV lampa VL-6LC (Bioblock Scientific, Francie). Kolona byla ve spodní části utěsněna hygienickou vatou předem přečištěnou acetonem, postupně byl za neustálého setřásání a po malých přídavicích nasypán sloupec aktivovaného silikagelu výšce 10 cm.

Nepolární uhlovodíky byly poté eluovány 10 ml n-hexanu, následovanými cca 10 ml směsí n-hexanu a DCM v poměru 1:1. Pomocí UV lampy byl při vlnové délce 365 nm sledován postup aromátů vyplavovaných kolonou podle jasně zřetelné fluorescence. Jakmile se hrana vymývaných aromátů přiblížila k výstupu z kolony, začala být jímána hlavní frakce aromátů a polyaromátů, která byla postupně eluována dalšími 25 ml stejné směsí rozpouštědel.

Parametry LSC:

- rozměry kolon: 350 x 10 mm
- utěsnění náplně: syntetická vata pro hygienické účely předčištěna v acetonu
- výška sloupce: 10 cm

Adsorbent:

- aktivovaný silikagel 60, 0,2 – 0,5 mm (35 – 70 mesh ASTM), pH 6,5 – 7,5; Merck, Německo
- Mobilní fáze:
 - n-hexan 10 ml
 - směs n-hexan: DCM v poměru 1:1 35 ml
- Odběr frakcí:
 - 1. frakce balastních nepolárních alifatických uhlovodíků
 - 2. frakce aromátů a polyaromátů



Obr. 15: Ukázka kolony pod UV lampou

Po oddělení frakcí následovalo odpaření eluátů na RVO právě k suchu (teplota vodní lázně 40 °C) nejprve při 85 kPa (bod varu DCM) a postupně až při 33,5 kPa (bod varu n-hexanu), a jejich kvantitativní převedení přes teflonový filtr dichlormethanem do vialek na konečný objem 1 ml.

4.5.3.2 Skupinová frakcionace polyaromatické frakce pomocí HPLC

Polyaromáty získané pomocí LSC byly dále, kvůli účinnějšímu dalšímu stanovení, frakcionovány pomocí vysokoúčinné rozdělovací kapalinové chromatografie na normálních fázích (NP-HPLC) na aminopropylsilikagelové koloně, kde došlo k oddělení a jímání frakcí nízkomolekulárních PAU (dále LMW PAU) a vysokomolekulárních PAU (dále HMW PAU).

Parametry frakcionace:

- kapalinový chromatograf ECOM (ECOM, s.r.o., Praha, ČR)
- vysokotlaké gradientové čerpadlo LCP 4100
- kolonový termostát LCO 101
- UV-VIS (detektor) LCD 2084
- Clarity chromatography Station, version 2. 4. 1, 65, (2003)
- Identifikace frakcí dle standardů

- Certifikované standardní roztoky dekacyclen, dibenzo[a,l]pyren
- Kolona aminopropylsilikagelová Tessek Separon SGX-NH₂ 7 µm, 8 x 250mm, Tessek Ltd., ČR
- mobilní fáze (MF): n-hexan: DCM v poměru 75 : 25, izokratická eluce
- průtok MF: 2 ml.min⁻¹
- teplota kolony: 25 °C
- objem nástřiku: 20 µl
- detekce: UV při 254 nm



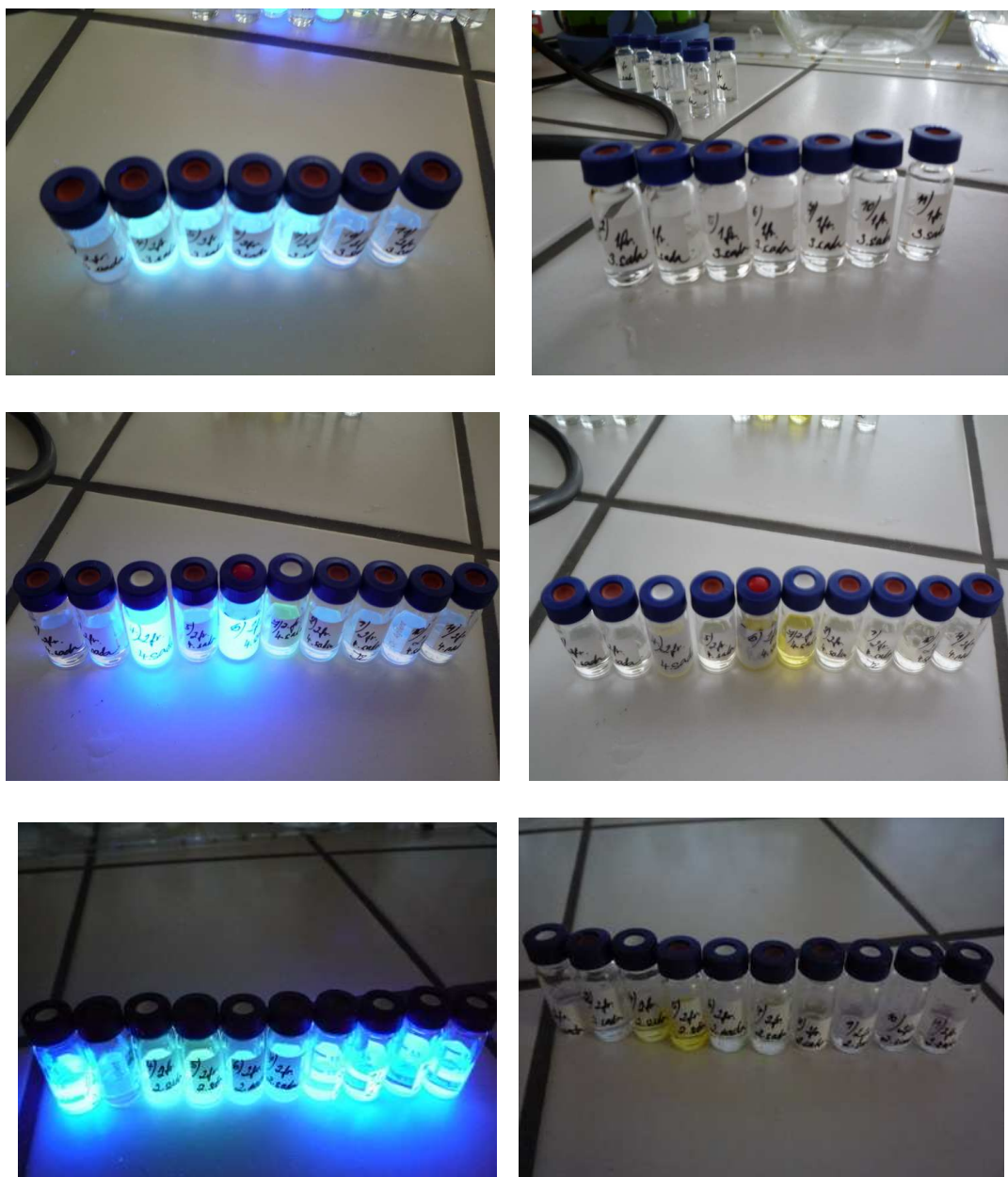
Obr. 16: Kapalínový chromatogram ECOM (Praha, ČR)

Kvůli různorodosti odebraných vzorků byl nástřik u každé odpadní vody prováděn v rozdílném objemu (viz. tabulka 8).

Tabulka 8: Objem nástřiku jednotlivých vzorků

Vzorek č.	Nástřik 18. 3. 2009	Nástřik 25. 3. 2009	Nástřik 1. 4. 2009
1	3x (60 µl)	3x (60 µl)	3x (60 µl)
2	3x (60 µl)	4x (80 µl)	4x (80 µl)
3	2x (40 µl)	2x (40 µl)	2x (40 µl)
4	2x (40 µl)	3x (60 µl)	3x (60 µl)
5	3x (60 µl)	2x (40 µl)	2x (40 µl)
6	3x (60 µl)	2x (40 µl)	2x (40 µl)
7	3x (60 µl)	-	3x (60 µl)
8	3x (60 µl)	-	3x (60 µl)
9	4x (80 µl)	4x (80 µl)	4x (80 µl)
10	4x (80 µl)	4x (80 µl)	4x (80 µl)

Po oddělení frakcí následovalo zahuštění eluátů na RVO (teplota vodní lázně 40 °C) nejprve při 85 kPa (bod varu DCM) a postupně až při 33,5 kPa (bod varu n-hexanu). Po kvantitativním převedení přes teflonový filtr byl vzorek ve vialkách vysušen pod mírným proudem dusíku, následně byl do vialky přidán 1 ml dichlormethanu.



Obr. 17: Ukázky vzorků jednotlivých sad pod UV lampou a za normálního světla

4.5.4 Identifikace a stanovení HMW PAU pomocí HPLC

Frakce vysokomolekulárních polyaromátů získaná z frakcionace na NP-HPLC v předešlém kroku byla analyzována v systému obrácených fází RPC-HPLC na kapalinovém chromatografu Agilent 1100 Series (Agilent Technologies, Waldbronn, SRN) s UV-VIS detektorem s diodovým polem (dále DAD) a fluorescenčním detektorem (dále FLD).

Parametry stanovení:

- HPLC Agilent 1100 Series (Agilent Technologies, Waldbronn, SRN)
 - gradientové čerpadlo mobilní fáze
 - autosampler na 100 vzorků s volitelným objemem nástřiku
 - termostat kolon
 - UV-DAD detektor s diodovým polem (DAD) detektor

- Agilent 1100 fluorescenční detektor
 - kolona Supelcosil™ LC-18-DB 5 μm , 2,1 x 250 mm, Supelco, USA + předkolona LC – 18. 2,1 x 2,0 mm, Supelco, USA
 - ChemStation for Rev. B. 01. 01, (Agilent Technologies 2001-2005)
-
- vnější standardy dle kapitoly 4.2.
 - mobilní fáze (MF): ACN : DCM
 - průtok MF: 0,4 ml.min⁻¹
 - teplota separace: 30 °C
 - detekce: UV-DAD detektor a FLD detektor



Obr. 18: HPLC Agilent 1100 Series (Agilent Technologies, Waldbronn, SRN)

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Kapalinová chromatografie

Finální analýzu vzorků připravovaných pro optimalizaci metody stanovení vybrané skupiny polycyklické aromatické uhlovodíky v odpadních vodách, která byla prováděna na kapalinovém chromatografu pomocí UV-VIS detektoru s diodovým polem a fluorescenčního (FLD) detektoru.

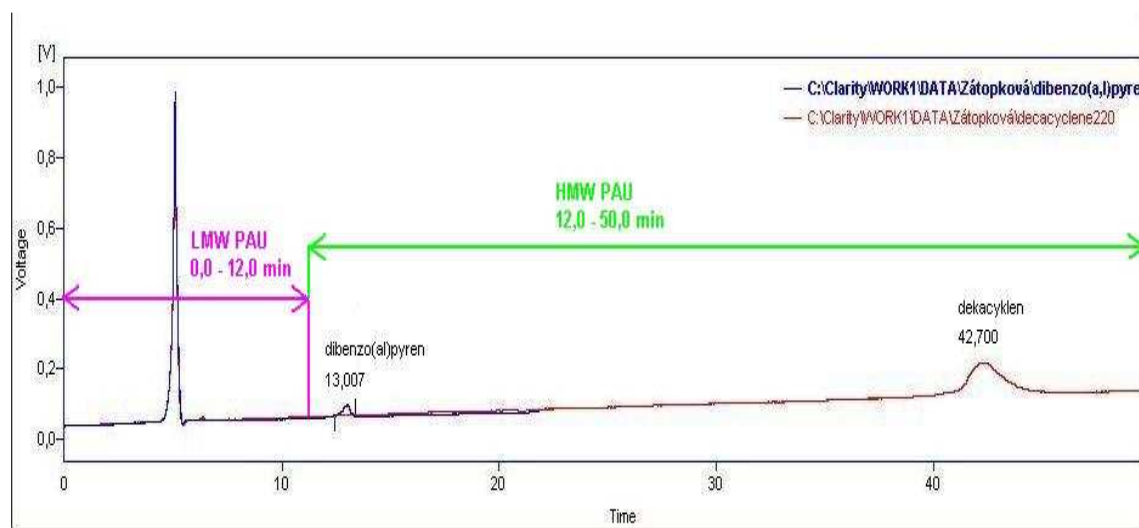
5.1.1 Skupinová frakcionace polyaromátů pomocí HPLC

Pro oddělení balastních látek a alifatických uhlovodíků od polyaromatických uhlovodíků provedena metodou kapalinové adsorpční chromatografie (LSC). Získaná polyaromatická frakce obsahovala nejen zkoumané vysokomolekulární polyaromatické uhlovodíky, ale i nízkomolekulární.

Sekundární frakcionace byla provedena pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie v systému normálních fází (NP-HPLC) na aminopropylsilikagelové koloně Tessek Separon SGX-NH₂ 7 µm, 8 x 250 mm, (Tessek Ltd., ČR), kde došlo k oddělení nízkomolekulární a vysokomolekulární frakce PAU.

Intervaly jímání frakcí byly určeny pomocí směsi standardů PAU:

- Certifikovaný standardní roztok dekacyklenu 96% (Dr. Ehrenstorfer, GmbH, Německo) pro určení horního časového limitu sběru frakce
- Certifikované standardní roztoky, dibenzo[a,l]pyrenu 99% (Dr. Ehrenstorfer, GmbH, Německo)
- Certifikovaný standardní roztok koronenu (Accustand) pro přibližné určení spodního časového limitu sběru frakce.



Obr. 19: Chromatogram s hraničními HMW PAU při optimalizaci

Jak spodní, tak horní časový limit (viz obr. 19) byl ještě nastaven s rezervou, aby bylo zajištěno bezpečné zachycení zkoumaných analytů v případě, že by například došlo k mírnému posunu retenčních časů v průběhu odběrné sekvence.

Průběh optimalizace je znázorněn pomocí chromatogramu na obr. 19. Původní nastavení podmínek vyhovovalo dobře pro separaci a identifikaci základních PAU dle US EPA a bylo proto vyzkoušeno i pro sledované vysokomolekulární PAU.

Parametry původního nastavení:

- Mobilní fáze: n-C₆/DCM v poměru 85/15, izokratická eluce (mobilní fáze o konstantním složení)
- Průtok mobilní fáze: 2 ml.min⁻¹
- Teplota kolony: 25 °C

Jako standardy pro určení hranice rozdělení LMW a HMW PAU byly analyzovány standardy db[a,l]pyren, coronen, a pro určení horní hranice, tedy průstupu všech zkoumaných analytů pak deakacyklen.

Při nastavených podmínkách byla zahájena frakcionace reálných vzorků, přičemž jednotlivé frakce byly odebrány následovně:

- nízkomolekulární frakce (LMW PAU): 0 až 12 minut
- vysokomolekulární frakce (HMW PAU): 12 až 50 minut

Z každého reálného vzorku odpadních vod byly odebrány tyto hodnoty (viz. tabulka č. 9)

Tabulka 9: Objemy nástríků

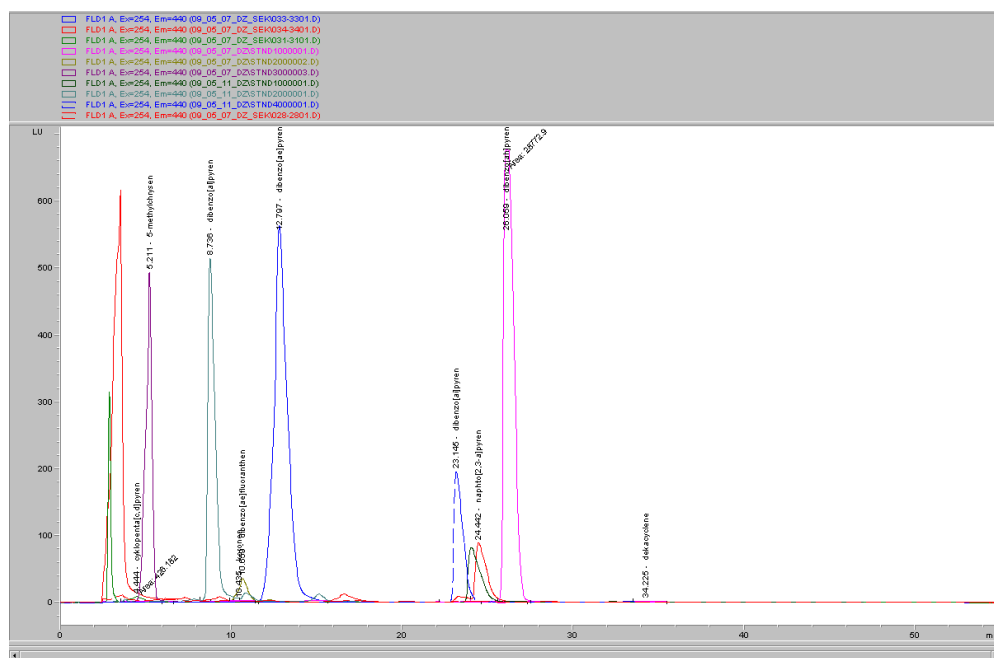
Vzorek	Objem nástríku 18. 3. 2009	Objem nástríku 25. 3. 2009	Objem nástríku 1. 4. 2009
1	3x (60 µl)	3x (60 µl)	3x (60 µl)
2	3x (60 µl)	4x (80 µl)	4x (80 µl)
3	2x (40 µl)	2x (40 µl)	2x (40 µl)
4	2x (40 µl)	3x (60 µl)	3x (60 µl)
5	3x (60 µl)	2x (40 µl)	2x (40 µl)
6	3x (60 µl)	2x (40 µl)	2x (40 µl)
7	3x (60 µl)	-	3x (60 µl)
8	3x (60 µl)	-	3x (60 µl)
9	4x (80 µl)	4x (80 µl)	4x (80 µl)
10	4x (80 µl)	4x (80 µl)	4x (80 µl)

Ukázalo se, že objemy frakcí byly v množství, které po naměření vykazovaly na chromatografu nízké intenzity píků. Příčinou toho může být složité stanovení těžkých PAU v odpadních vodách, kvůli jejich minimální rozpustnosti ve vodách. Pro stanovení se měly odebrat frakce ve větším počtu, aby získané intenzity píků byly vyšší.

5.2 Optimalizace podmínek stanovení pro HPLC reálných vzorků

Vliv na separaci složek má nejen použitá mobilní fáze, ale i stacionární fáze, která je umístěna v koloně. Při nedostatečném rozlišení na jedné koloně se spojují dvě kolony do série, čímž se dosahuje zlepšení separačního děje. Při použití předklony LC-18, 25 x 2,1 mm, 5 µm Supelcosil, USA a kolony C-18 – PAHs, 2,1 x 250 mm s velikostí částic 5 µm, (Supelco, USA) nedocházelo k dostatečnému rozdělení jednotlivých analytů a proto byla přidána ještě kolona XDB – C18, 2,1 x 150 mm s velikostí částic 3,5 µm, (Agilent Technologies, USA) po jejímž zařazení se zlepšila separace jednotlivých složek vzorku.

Jako mobilní fáze byl použit dichlormethan a acetonitril v různých poměrech. Průtok mobilní fáze byl $0,4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Analýza probíhala při teplotě 30°C .



Obr. 20: Chromatogram standardů stanovovaných sloučenin

Po řadě zkušebních analýz byla nakonec jako optimální metoda stanovení určena tato:

- teplota kolon 30°C
- doba analýzy 55 minut + 15 minut na ustálení základní linie
- mobilní fáze gradient dichlormethanu a acetonitrilu
- průtok mobilní fáze $0,4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

Tabulka 10: Gradient mobilní fáze

t (min)	Dichlormethan (%)	Acetonitril (%)
0	0	100
10	0	100
50	100	0
55	0	100

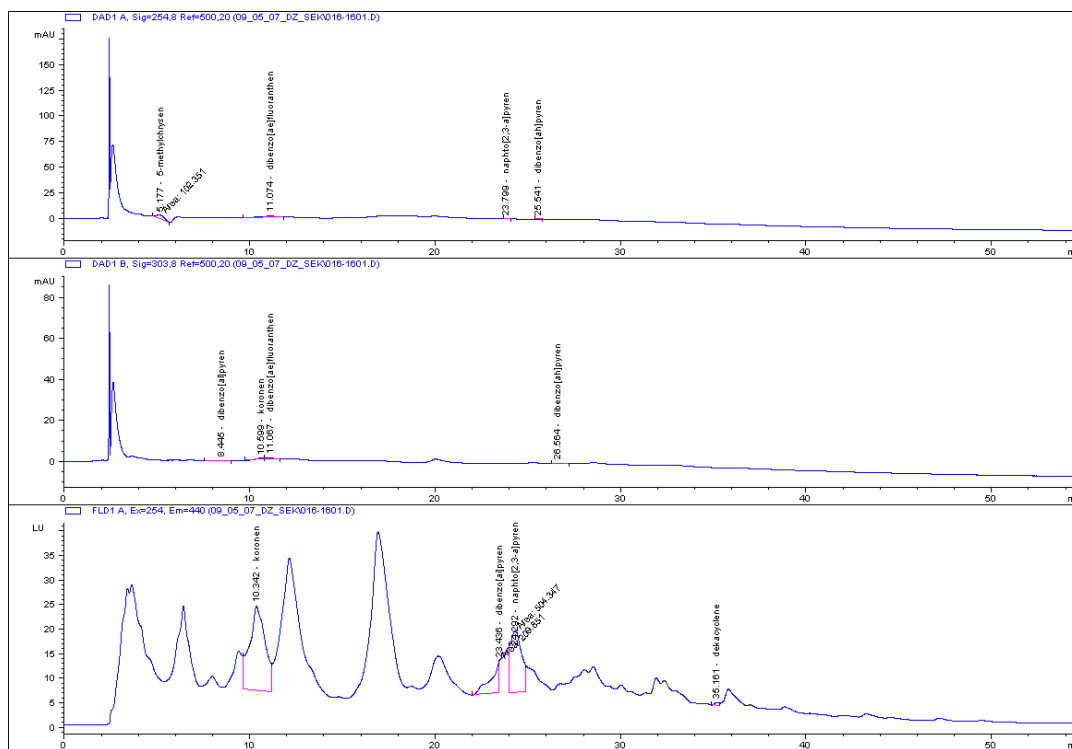
V průběhu optimalizace podmínek byly proměřovány standardy HMW PAU za účelem stanovení optimálních podmínek jejich detekce pomocí UV-VIS detektoru s diodovým polem a fluorescenčního (FLD) detektoru. U všech měření bylo nastavení šířky štěrbin 8 nm .

Při vlastní analýze byly nastaveny experimentálně zjištěné hodnoty jednotlivých signálů pro záznam chromatogramů, které se zdály být z hlediska dobré odezvy vhodné pro všechny stanovované analyty:

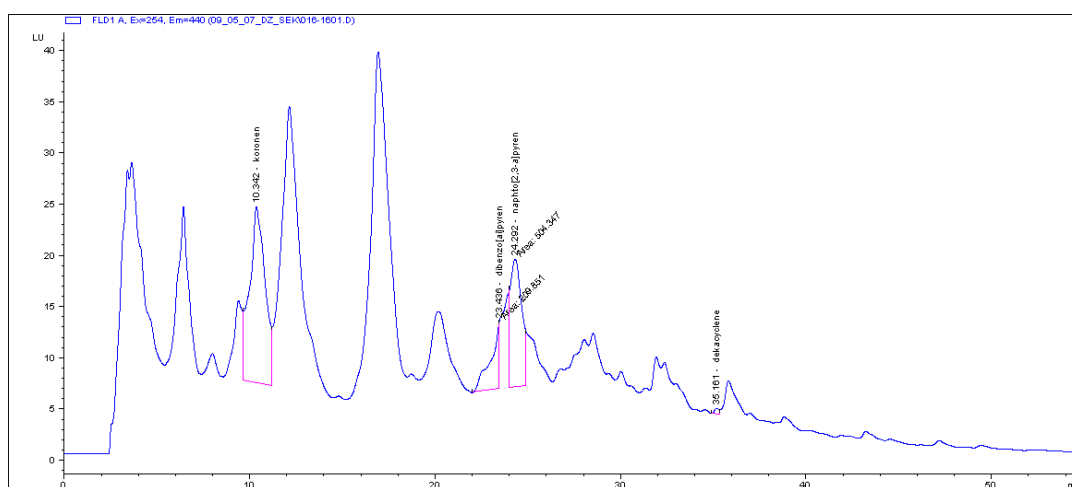
- signál DAD1 A
- signál DAD1 B
- signál FLD1

$$\begin{array}{ll} \lambda_{\text{abs}} = 254/8 \text{ nm} & \lambda_{\text{ref}} = 500/20 \text{ nm} \\ \lambda_{\text{abs}} = 303/8 \text{ nm} & \lambda_{\text{ref}} = 500/20 \text{ nm} \\ \lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm} & \lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm} \end{array}$$

K vyhodnocení vzorků byl vzhledem k dobré odezvě vybrán signál FLD. Signály DAD1 A a DAD1 B jsou k vyhodnocení vzorků brány jako srovnávací, z důvodu, že pro většinu analytů, zvláště se středními retenčními časy, je intenzivnější odezva při vlnové délce 303 nm signálu DAD1 B.

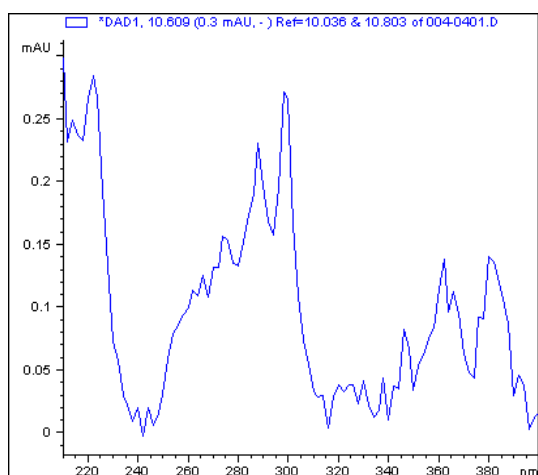


Obr. 21: Chromatogram reálného vzorku, signály DAD1 A, DAD1 B a FLD

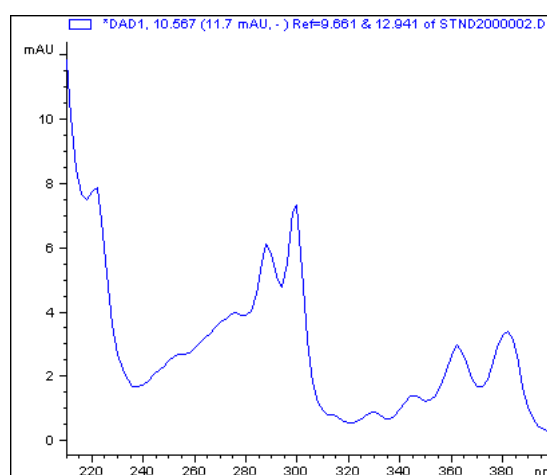


Obr. 22: Chromatogram reálného vzorku, signál FLD

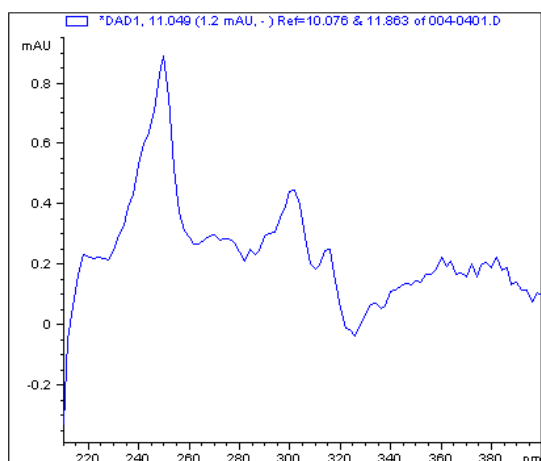
UV spektra byla využita pro potvrzení správnosti identifikace.



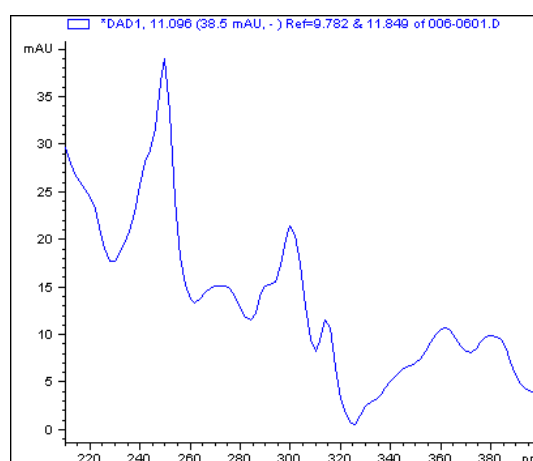
Obr. 23: *Koronen standard*



Obr. 24: *Koronen reálný vzorek*



Obr. 25: *Dibenz[a,e]fluoranthene standard*



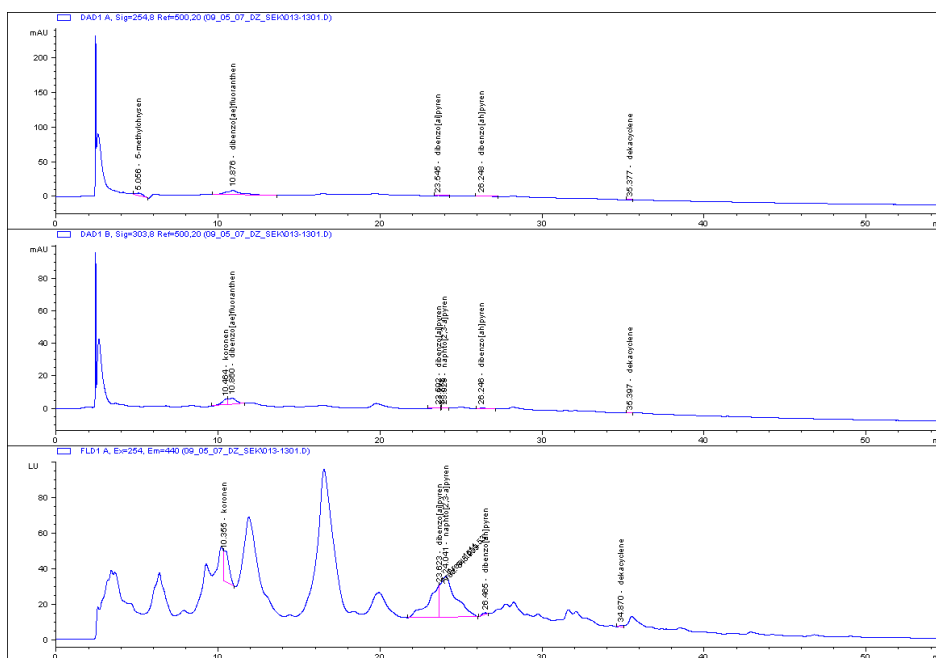
Obr. 26: *Dibenz[a,e]fluoranthene reálný vzorek*

U spekter, která jsou pomocným faktorem k identifikaci polycyklických aromatických uhlovodíků, lze vidět, že každá sloučenina má své charakteristické absorpční spektrum, podle kterého se dají tyto sloučeniny poznávat při neurčitostech.

Obr. 23 koronen je zřejmá výrazná struktura píku, která má při vlnové délce 220 nm nejvyšší hodnotu píku, při vlnové délce 300 nm má dva píky, které jsou pro tuto látku charakteristické. Při uvedených vlnových délkách je koronen nejlépe stanovitelný.

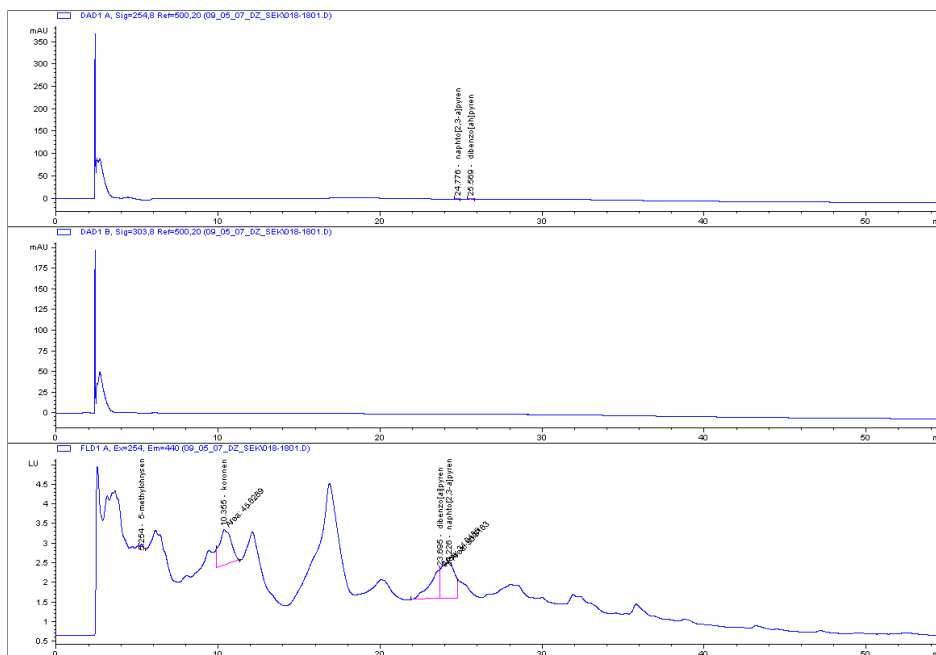
U obr. 25 dibenzo[a,e]fluoranthene, který má nejvyšší odezvy při vlnové délce 245 nm a 300 nm jsou zřejmé výrazné vrcholové píky.

Na chromatogramu (obr. 27 a obr. 28) je vidět reálný vzorek č. 3 z 2. sady a vzorek č. 10 z 2. sady, kde vzorek č. 3 má vyšší koncentrace, protože do technologického provozu odpadní vody teprve přejde. U vzorku č. 10, který už prošel celým procesem čištění lze vidět minimální koncentrace.



Obr. 27: Reálný vzorek č. 3 2. sada

Na chromatogramu (obr. 27) lze vidět jako první shora signál DAD 1 A, kde je prokázáno pět sloučenin. Na prostředním signálu na chromatogramu, DAD 1 B, je patrné šest sloučenin. Každá sloučenina má při rozdílných vlnových délkách jiné intenzity píků, proto byly měřeny zmíněné signály při vlnových délkách 254 nm a 303 nm z důvodu průkazné zhodnotitelnosti. Signál FLD (na chromatogramu vyobrazen jako poslední) poskytuje nejlepší odezvy, které při velmi nízkých koncentracích jsou identifikovatelné. Odezvy signálu FLD jsou oproti signálům DAD1 A a DAD 1 B nejlépe prokazatelné. Z tohoto signálu jsou viditelné i jiné píky, které ale nemohly být z důvodu absence standardů vyhodnoceny.



Obr. 28: Reálný vzorek č. 10 2. sada.

Píky signálu DAD 1 A (na chromatogramu obr. 28) a DAD 1 B jsou v porovnání s reálným vzorkem č. 3 druhé sady téměř neidentifikovatelné z důvodu velmi nízké koncentrace sloučenin. Porovnání chromatogramu signálu FLD vzorků č. 3 a č. 10 druhé sady lze konstatovat, že hodnoty výšek píku vzorku č. 3 jsou prokazatelně vyšší, než u vzorku č. 10.

Je to dáno tím, že tento vzorek už prošel jednotlivými technologickými procesy a proto už obsahuje velmi nízké koncentrace pod mezí detekce.

5.3 Mez stanovitelnosti a mez detekce PAU

Pro jednotlivé polycyklické aromatické uhlovodíky v reálných vzorcích odpadních vod byly vypočteny hodnoty meze detekce (LOD) a meze stanovitelnosti (LOQ) použité metody.

Pro výpočet meze detekce byl použit vztah:

$$LOD = 3 \cdot \frac{H_s}{a}$$

(Rov. 10)

Použitý vztah pro mez stanovitelnosti je:

$$LOQ = 10 \cdot \frac{H_s}{a}$$

(Rov. 11)

kde H_s je velikost šumu základní linie a a je směrnice kalibrační křivky standardu.

Tabulka 11: Meze detekce a meze stanovitelnosti

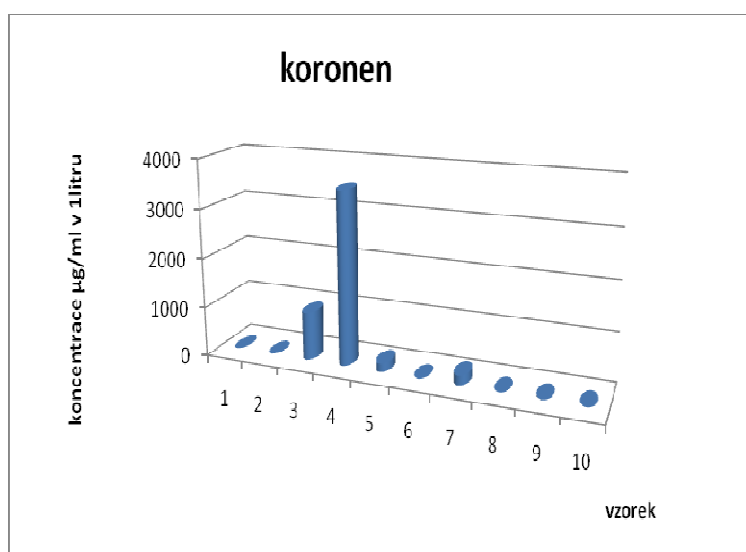
Standard	H _s (abundance)	směrnice	LOD (µg/ml)	LOQ (µg/ml)
cyklopenta[c,d]pyren	91,90	25	1,958	2,720
5-methylchrysen	1267,30	30	0,071	0,236
dibenzo[a,l]pyren	14517,09	28	0,006	0,019
koronen	139,55	25	0,537	1,791
dibenzo[a,e]fluoranthén	99,39	30	0,905	3,018
dibenzo[a,e]pyren	2996,32	28	0,028	0,093
dibenzo[a,i]pyren	7154,8	28	0,012	0,039
nafto[2,3-a]pyren	395,87	20	0,152	0,505
dibenzo[a,h]pyren	2872,95	28	0,029	0,097
dekacyclén	19,076	28	4,403	14,678

Tabulka 12a: Vyhodnocení výsledku 1 sady

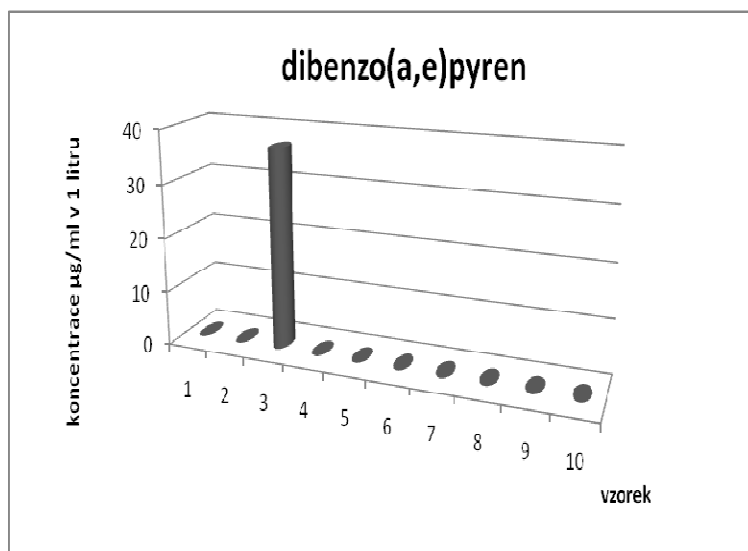
standard	vzorek 1	vzorek 2	vzorek 3	vzorek 4	vzorek 5
cyklopenta[c,d]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
5-methylchrysen	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dibenzo[a,l]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
koronen	< LOD	< LOD	5,8326	31,528	<LOQ
dibenzo[a,e]fluoranthén	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dibenzo[a,e]pyren	< LOD	< LOD	0,2224	< LOD	< LOD
dibenzo[a,i]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	0,6930	<LOQ
nafto[2,3-a]pyren	< LOD	< LOD	9,914	61,040	1,3695
dibenzo[a,h]pyren	< LOD	< LOD	0,6417	0,2046	< LOD
dekacyclén	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

Tabulka 12b: Vyhodnocení výsledku 1 sady

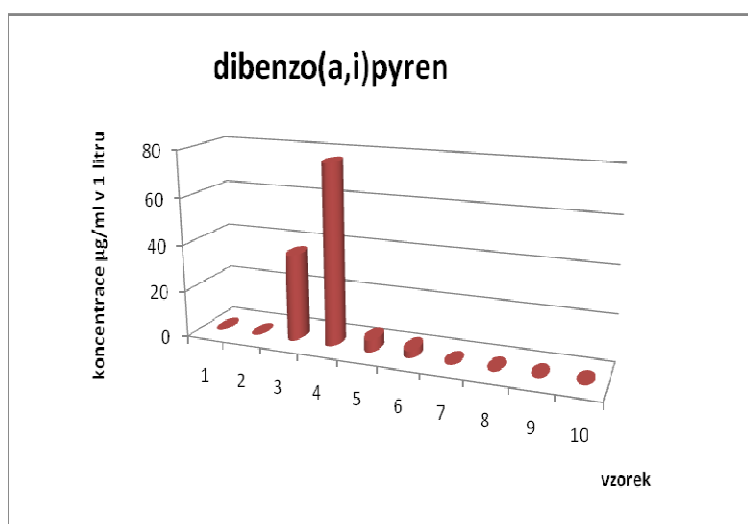
standard	vzorek 6	vzorek 7	vzorek 8	vzorek 9	vzorek 10
cyklopenta[c,d]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
5-methylchrysen	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dibenzo[a,l]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
koronen	< LOD	<LOQ	< LOD	< LOD	< LOD
dibenzo[a,e]fluoranthén	<LOQ	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dibenzo[a,e]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dibenzo[a,i]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
nafto[2,3-a]pyren	1,2179	0,604	< LOD	< LOD	< LOD
dibenzo[a,h]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dekacyclén	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD



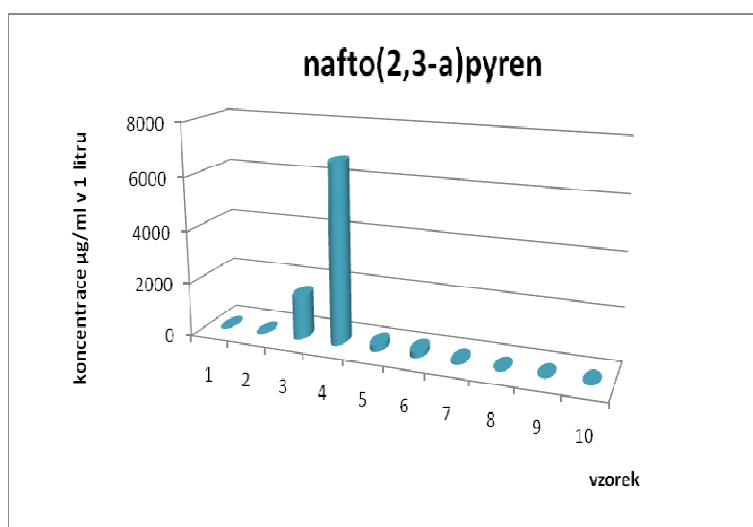
Obr. 29: Koncentrace koronenu



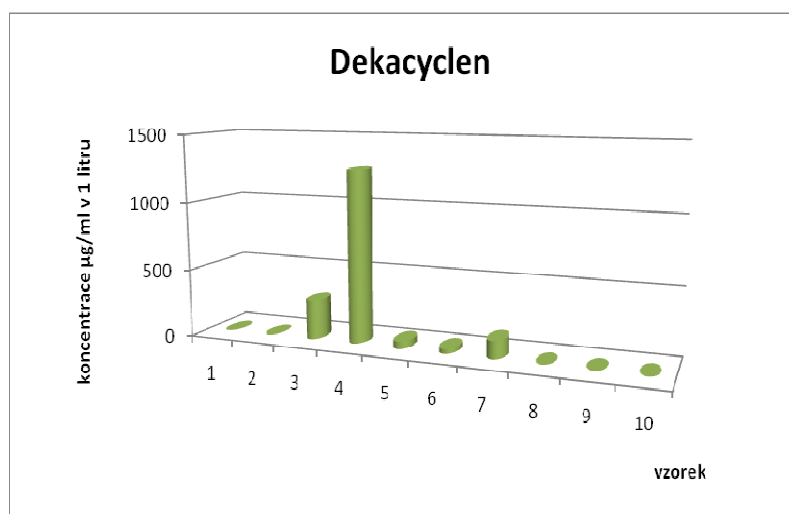
Obr. 30: *Koncentrace* dibenzo[a,e]pyrenu



Obr. 31: *Koncentrace* dibenzo[a,i]pyrenu



Obr. 32: *Koncentrace* nafto[2,3-a]pyrenu



Obr. 33: Koncentrace dekacyklenu

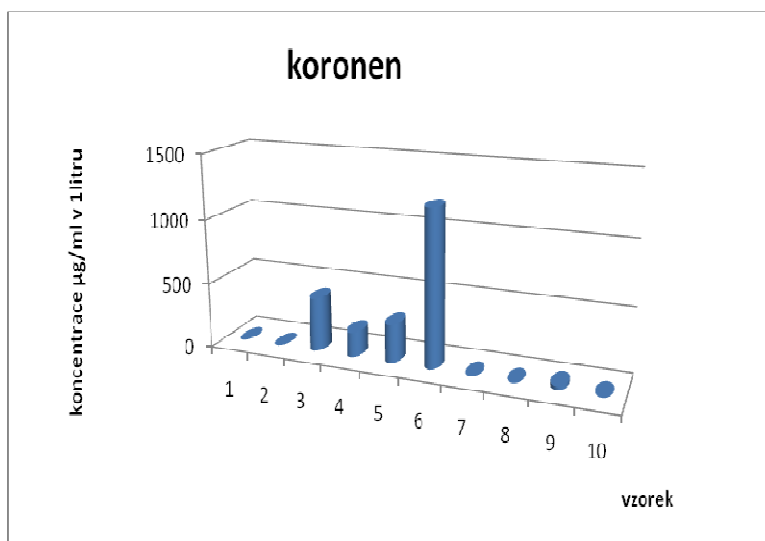
Sada 1 při vyhodnocení prokázala přítomnost sloučenin koronenu, dibenzo[a,e]pyrenu, dibenzo[a,i]pyrenu, nafto[2,3-a]pyrenu, dekacyklenu. Dibenzo[a,h]pyren je patrný u vzorku 3 a 4 v malém množství. Sloučeniny cyklopenta[c,d]pyrenu, 5-methylchrysen, dibenzo[a,l]pyrenu, dibenzo[a,e]fluoranthenu, nebyly vůbec identifikovány z důvodu nízkých koncentrací. Naopak nejvyšší koncentrace byla naměřena u koronenu.

Tabulka 13a: Vyhodnocení výsledku koncentrace 2 sady

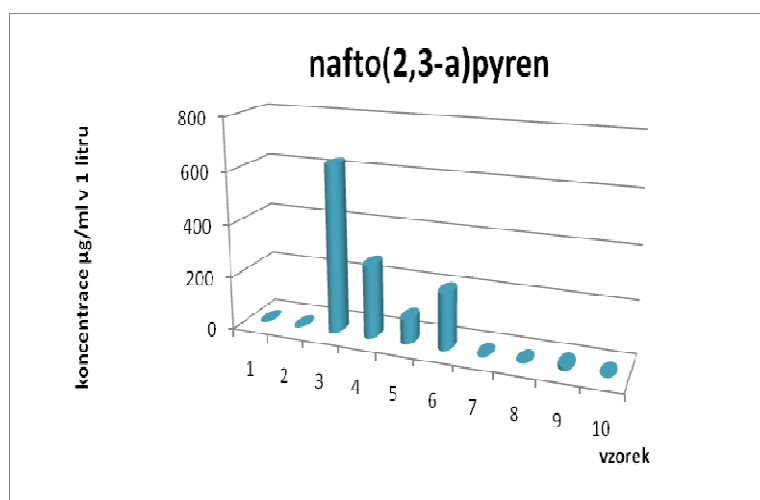
standard	vzorek 1	vzorek 2	vzorek 3	vzorek 4
cyklopenta[c,d]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
5-methylchrysen	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dibenzo[a,l]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
koronen	< LOD	< LOD	62,081	<LOQ
dibenzo[a,e]fluoranthenu	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dibenzo[a,e]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dibenzo[a,i]pyren	< LOD	< LOD	0,1185	0,0657
nafto[2,3-a]pyren	< LOD	< LOD	3,8182	2,501
dibenzo[a,h]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dekacyclen	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

Tabulka 13b: Vyhodnocení výsledku koncentrace 2 sady

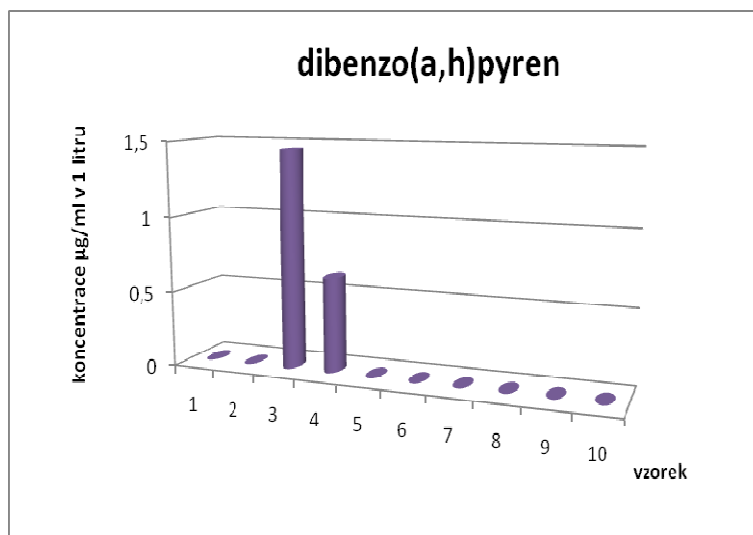
standard	Vzorek 5	Vzorek 6	Vzorek 9	Vzorek 10
cyklopenta[c,d]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
5-methylchrysen	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dibenzo[a,l]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
koronen	< LOD	7,207	7,207	< LOD
dibenzo[a,e]fluoranthén	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dibenzo[a,e]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dibenzo[a,i]pyren	<LOQ	<LOQ	<LOQ	< LOD
nafto[2,3-a]pyren	<LOQ	1,274	1,274	< LOD
dibenzo[a,h]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dekacyclen	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD



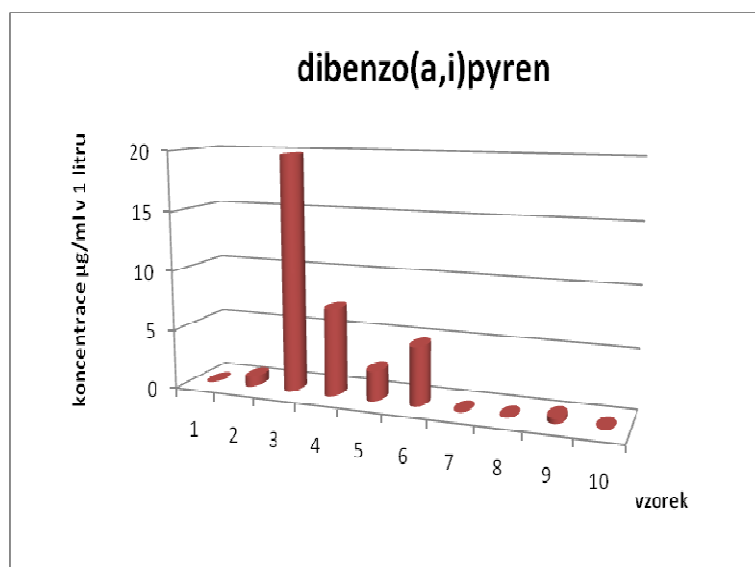
Obr. 34: Koncentrace koronenu



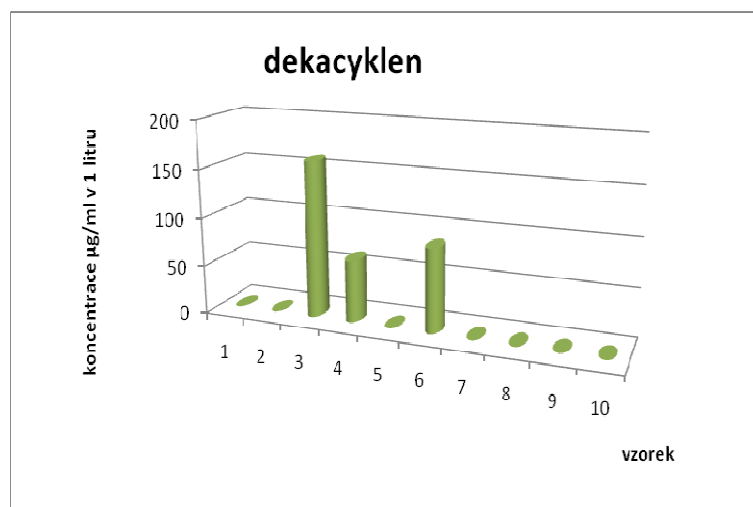
Obr. 35: Koncentrace nafto[2,3-a]pyrenu



Obr. 36: *Koncentrace nafto[2,3-a]pyrenu*



Obr. 37: *Koncentrace dibenzo[a,i]pyrenu*



Obr. 38: *Koncentrace dekacyklenu*

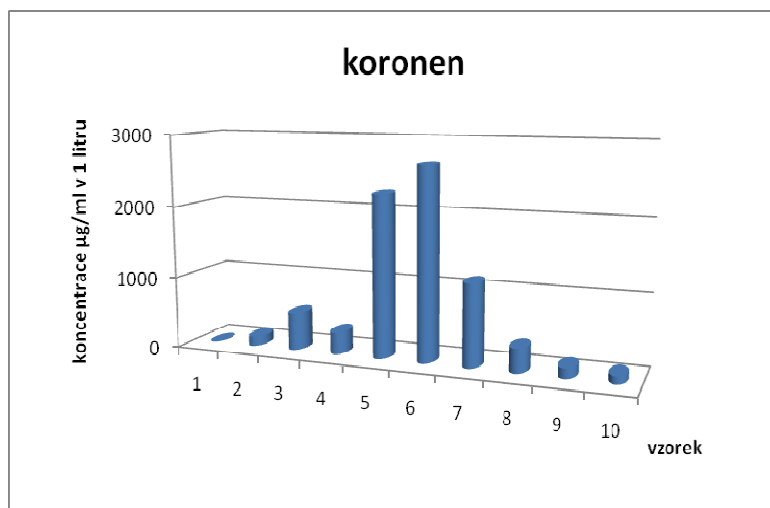
Při vyhodnocení vzorků sady 2 prokázala přítomnost koronenu, dibenzo[a,i]pyrenu, nafto[2,3-a]pyrenu, dekacyklenu. Dibenzo[a,h]pyren je patrný u vzorku 3 a 4 v malém množství. Sloučeniny cyklopenta[c,d]pyren, 5-methylchrysen, dibenzo[a,l]pyren, dibenzo[a,e]fluoranthén, dibenzo[a,e]pyren nebyly vůbec identifikovány z důvodu nízkých koncentrací. Naopak nejvyšší koncentrace byla naměřena u koronenu.

Tabulka 14a: Vyhodnocení výsledku koncentrace 3 sady

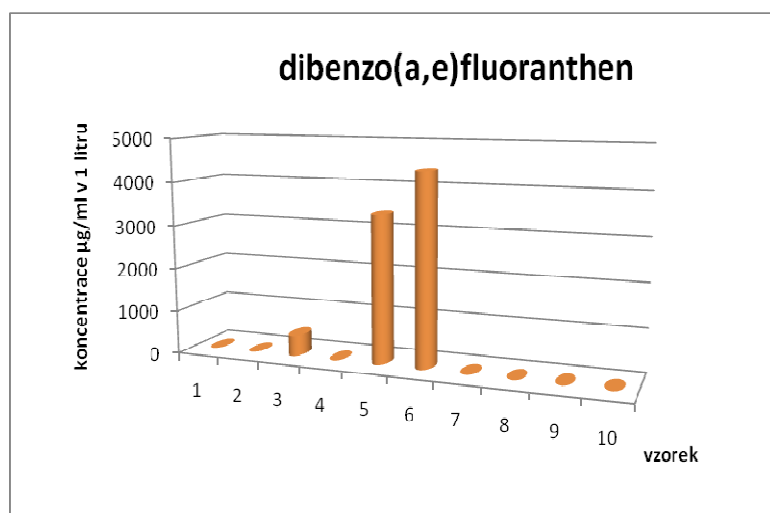
standard	vzorek 1	vzorek 2	vzorek 3	vzorek 4	vzorek 5
cyklopenta[c,d]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
5-methylchrysen	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dibenzo[a,l]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
koronen	< LOD	1,593	3,132	2,7700	13,5161
dibenzo[a,e]fluoranthén	< LOD	< LOD	2,872	< LOD	20,3737
dibenzo[a,e]pyren	< LOD	< LOD	3,142	< LOD	< LOD
dibenzo[a,i]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0,146
nafto[2,3-a]pyren	< LOD	<LOQ	< LOD	<LOQ	13,1349
dibenzo[a,h]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dekacyclen	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	1,7894

Tabulka 14b: Vyhodnocení výsledku koncentrace 3 sady

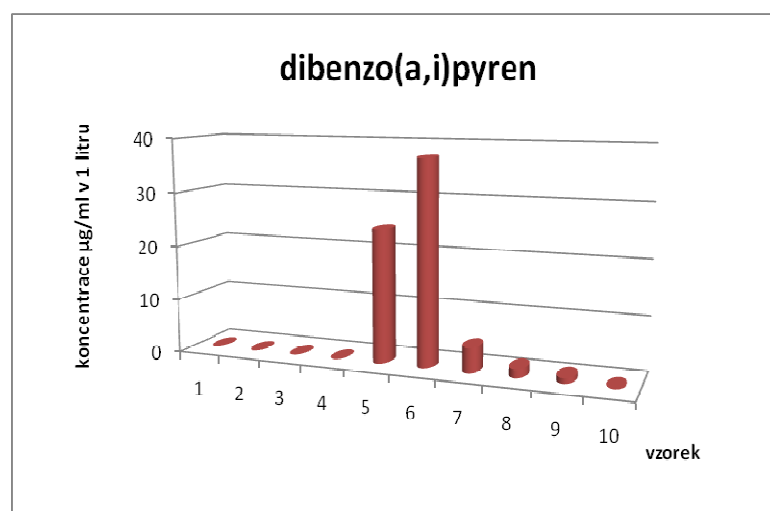
standard	vzorek 6	vzorek 7	vzorek 8	vzorek 9	vzorek 10
cyklopenta[c,d]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
5-methylchrysen	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dibenzo[a,l]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
koronen	15,9392	10,2726	3,005	<LOQ	< LOD
dibenzo[a,e]fluoranthén	26,3287	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dibenzo[a,e]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dibenzo[a,i]pyren	0,2241	0,0412	<LOQ	<LOQ	< LOD
nafto[2,3-a]pyren	17,1576	1,3538	0,5241	<LOQ	1,1045
dibenzo[a,h]pyren	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dekacyclen	<LOQ	< LOD	1,862	< LOD	<LOQ



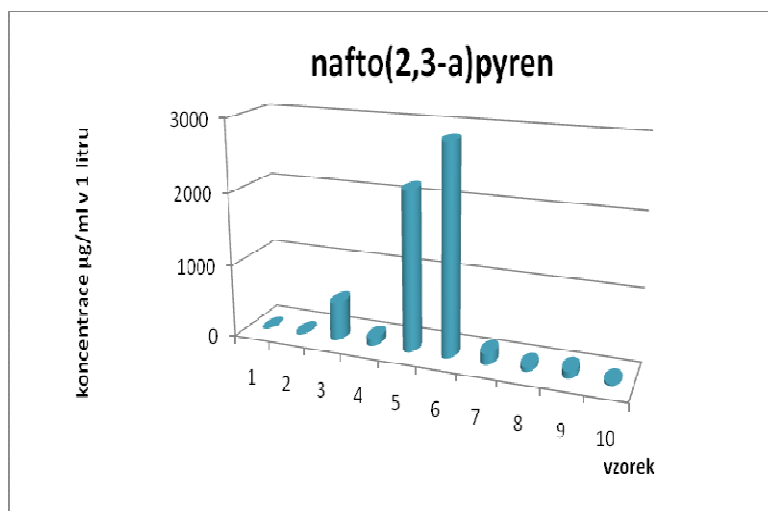
Obr. 39: *Koncentrace koronenu*



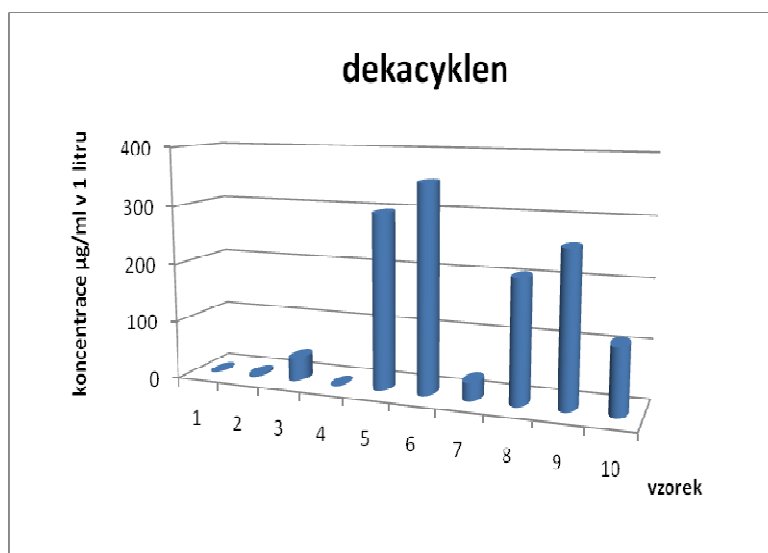
Obr. 40: *Koncentrace dibenzo[a,e]fluoranthenu*



Obr. 41: *Koncentrace dibenzo[a,i]pyrenu*



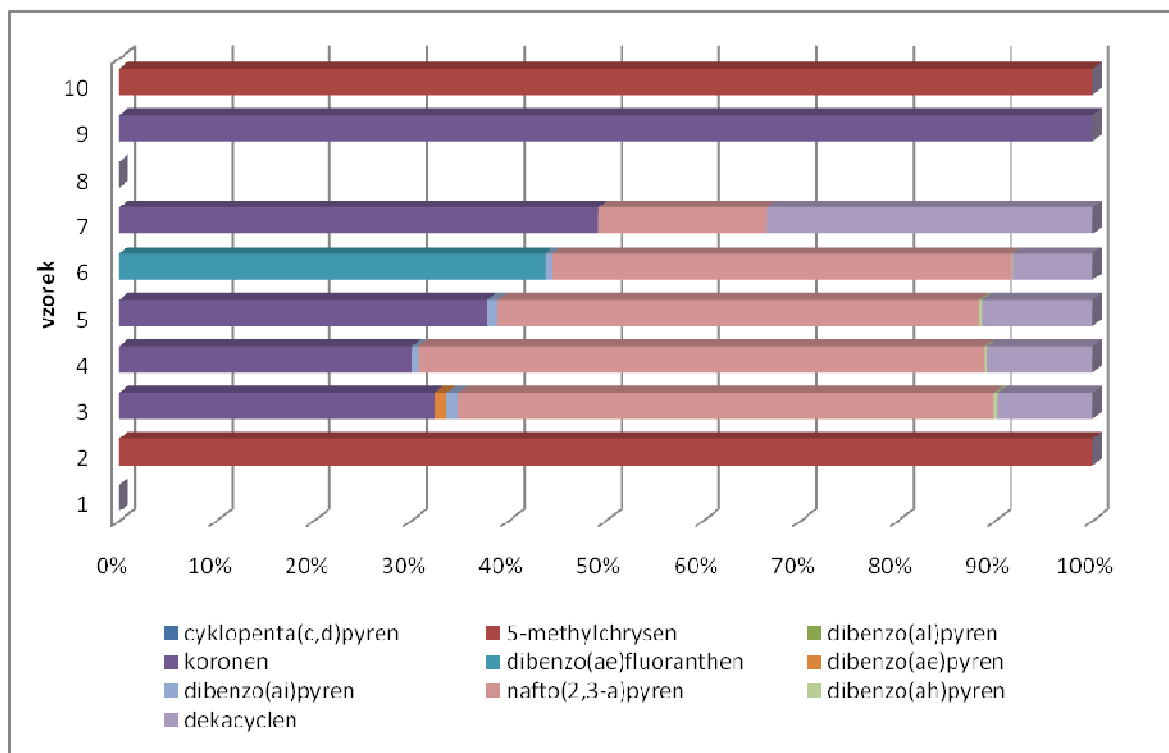
Obr. 42: Koncentrace nafto[2,3-a]pyrenu



Obr. 43: Koncentrace dekacyklenu

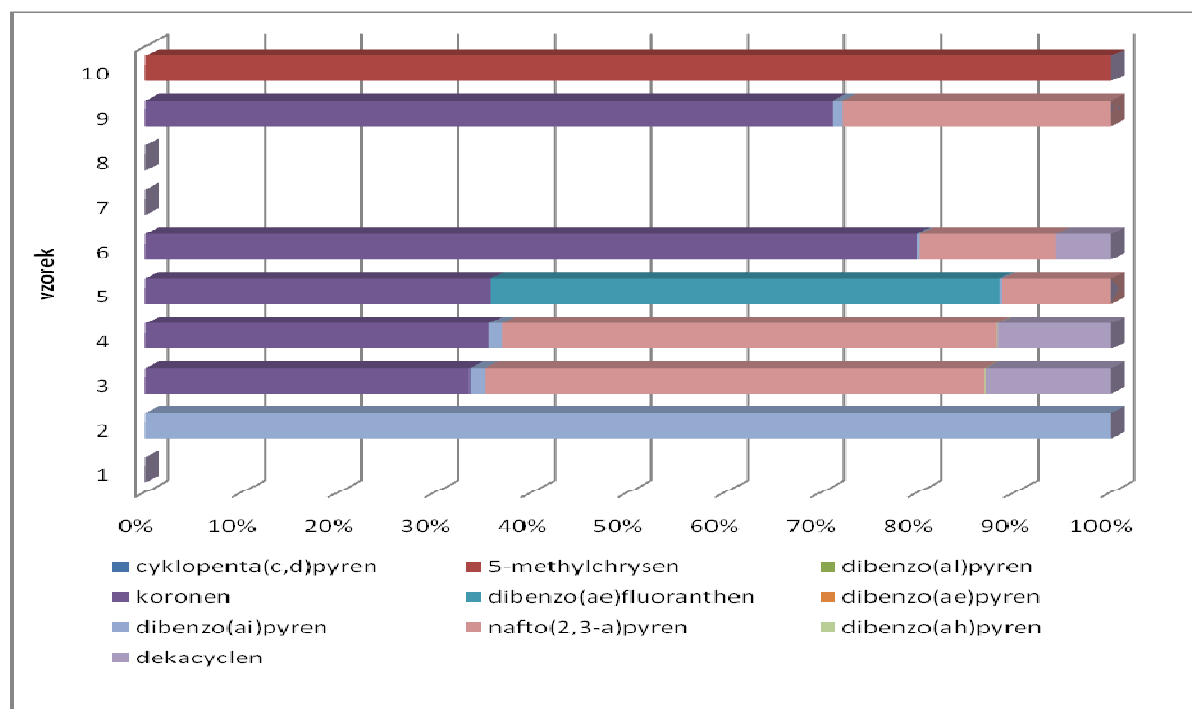
Vyhodnocením vzorků 3 sady byly nalezeny sloučeniny koronenu, dibenzo[a,e]fluoranthen, dibenzo[a,i]pyren, nafto[2,3-a]pyren, dekacyklen. Sloučeniny cyklopenta[c,d]pyren, 5-methylchrysen, dibenzo[a,l]pyren, dibenzo[a,e]pyren, dibenzo[a,h]pyren nebyly vůbec identifikovány z důvodu nízkých koncentrací. Naopak nejvyšší koncentrace byla naměřena u koronenu. Vyšší koncentrace dekacyklenu byly nalezeny ve vzorku 10.

Výsledky některých vzorků byly ovlivněny množstvím objemu jednotlivých nástřiku při frakcích, které měly za následek ovlivnění nízkomolekulárních látek, které vykazovaly velké intenzity až za rámec únosnosti a měření kolony. Proto se jednotlivé objemy nástřiku aplikovaly podle vykazovaných hodnot. Pro vyhodnocení je nutné brát na zřetel zmíněný parametr, který byl z časové náročnosti takto ovlivněn. Platí, že při vyšším objemovém množství nástřiku bude možno sledovat větší intenzity píků.



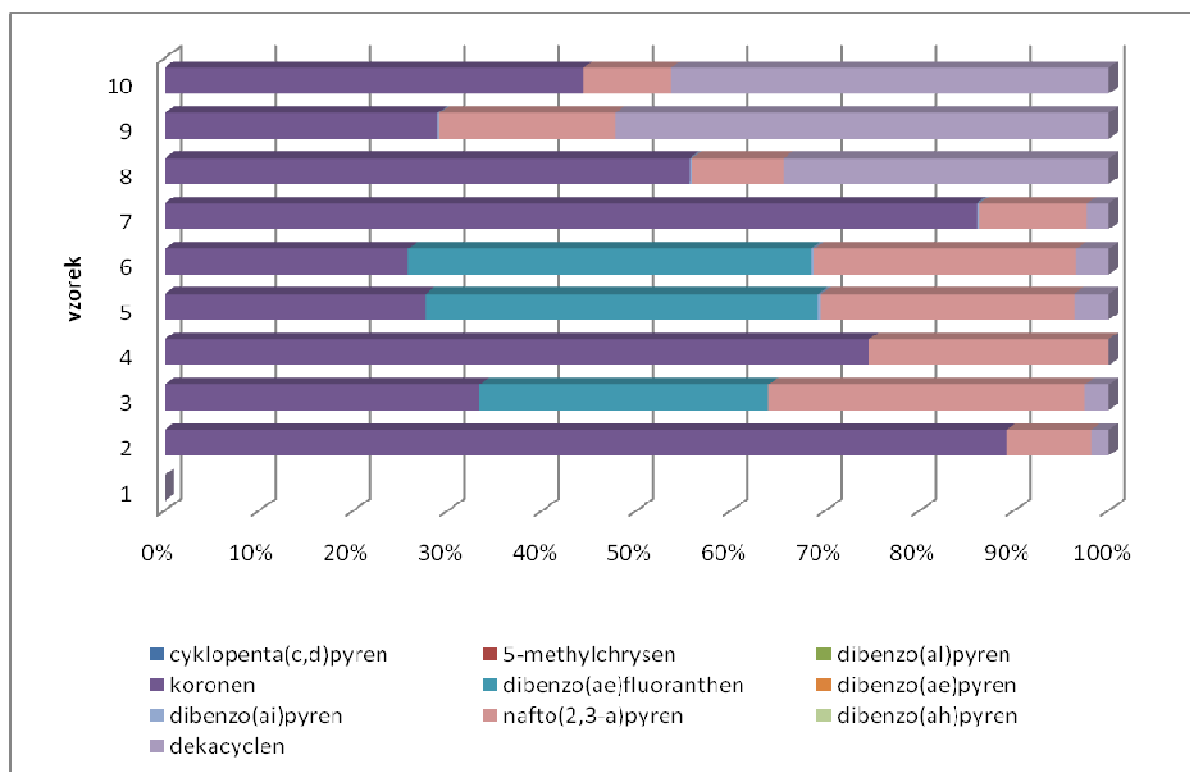
Obr. 44: Zastoupení sloučenin ve 1. sadě

Při odebrání vzorků sady 1 byla z technologického provozu odstavena dehtová výroba, což mohlo mít vliv na snížené výsledné koncentrace, které tímto mohly ovlivnit celou analýzu. Největší zastoupení v reálných vzorcích má koronen a nafto[2,3-a]pyren, nejnižší výskyt v sadě 1 má cyklopenta[c,d]pyren, 5-methylchrysen a dibenzo[a,l]pyren. U vzorků 8, 9, 10 byly naměřeny nejmenší hodnoty intenzity píku, které jsou v mezi detekce.



Obr. 45: Zastoupení sloučenin ve 2. sadě

Srovnáním vzorků 2 sady je vidět, že vzorky 7 a 8 nejsou vyhodnoceny, z důvodu odstavení technologického provozu elektroflotace, což znemožnilo odebrání uvedených vzorků této sady. Největší zastoupení mají koronen, nafto[2,3-a]pyren a dibenzo[a,i]pyren, které se objevují u vzorků v znatelných koncentracích. Je znatelné, že při porovnání 9 vzorku této sady se vzorkem 9 sady první, má tento vzorek početnější zastoupení sloučenin.

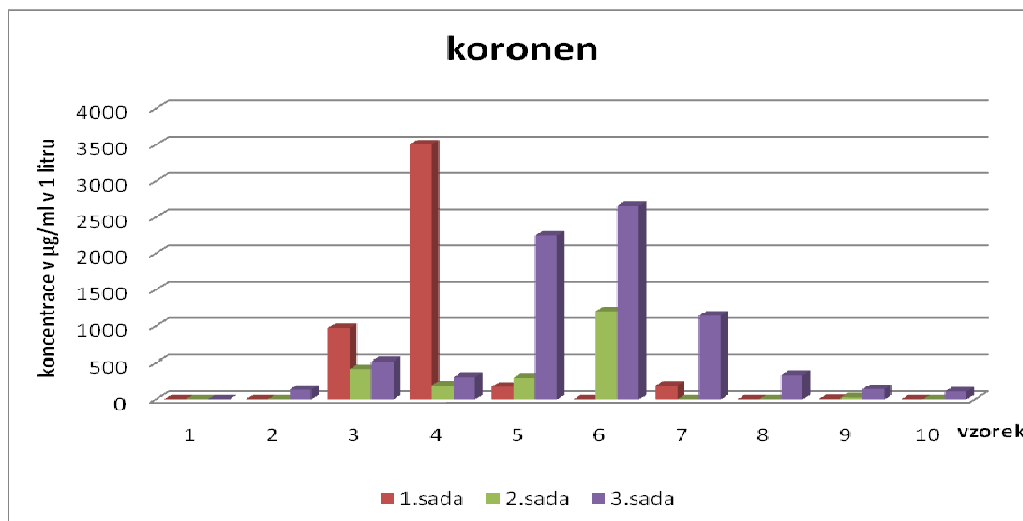


Obr. 46: Zastoupení sloučenin ve 3. sadě

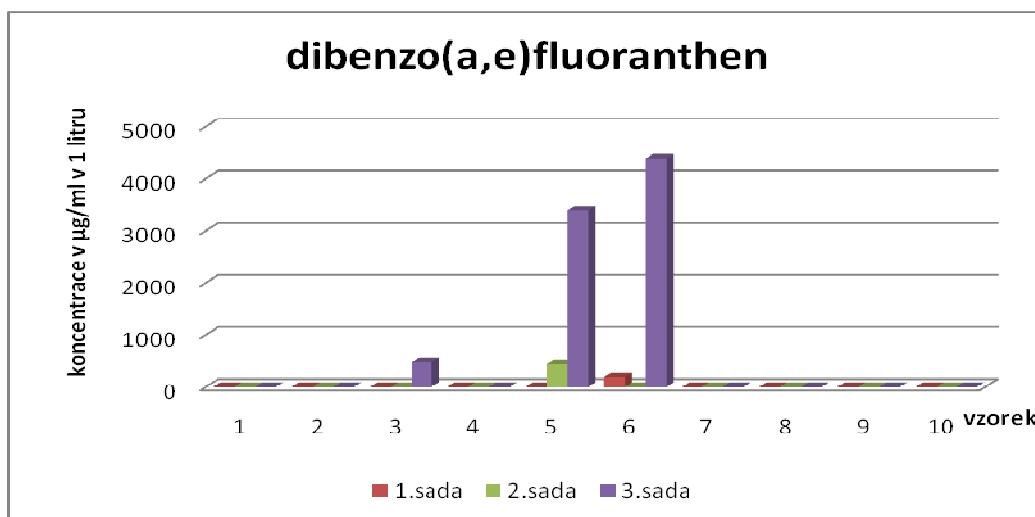
Plný provoz všech technologických zařízení umožnil odebrání všech deseti vzorků 3 sady, kde byly zastoupeny všechny stanovované sloučeniny. Největší zastoupení má stejně jako u předešlých dvou sad koronen a nafto[2,3-a]pyren. Dibenzo[a,e]fluoranthen se v této sadě vyznačuje v koncentrovanější míře. V této sadě byly identifikovány cyklopenta[c,d]pyren, 5-methylchrysen, dibenzo[a,l]pyren pouze v minimální míře.

Pro srovnání reálných vzorků zastoupených ve stanovovaných sadách jsou vybrány sloučeniny s největším zastoupením koncentrací, a to koronen, dibenzo[a,e]fluoranthén, dibenzo[a,i]pyren, nafto[2,3-a]pyren a dekacyklen, viz grafické znázornění níže.

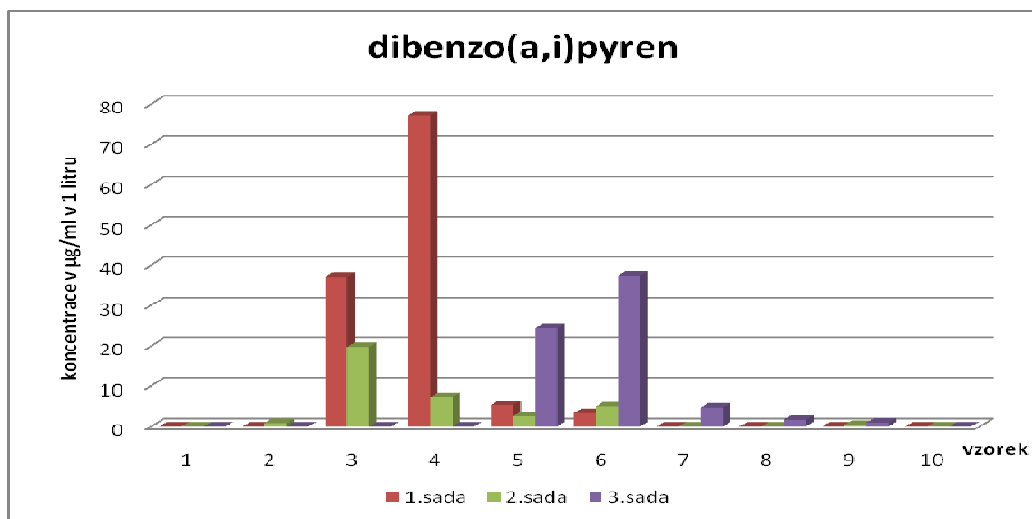
Srovnání sloučenin v reálných vzorcích:



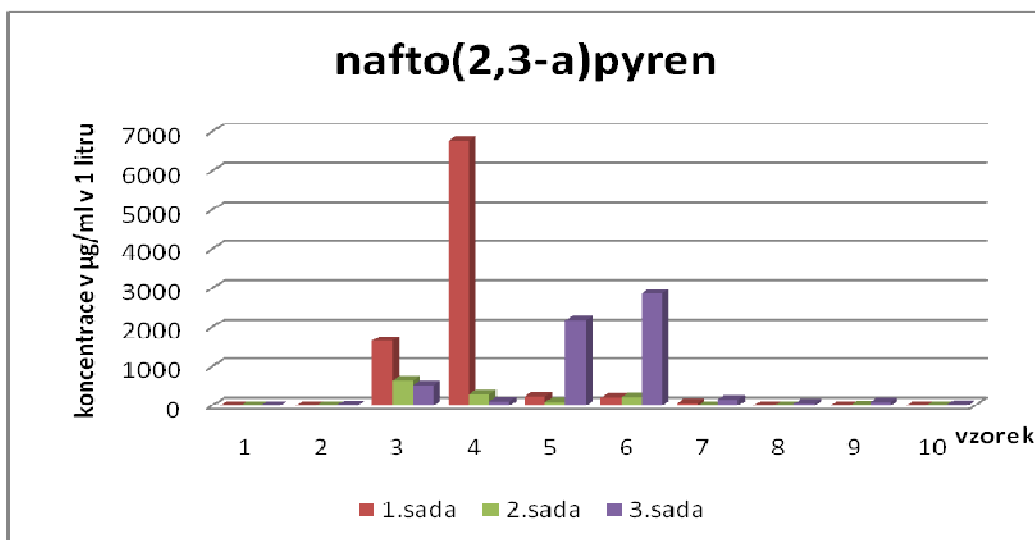
Obr. 47: Zastoupení sloučenin koronenu v jednotlivých sadách



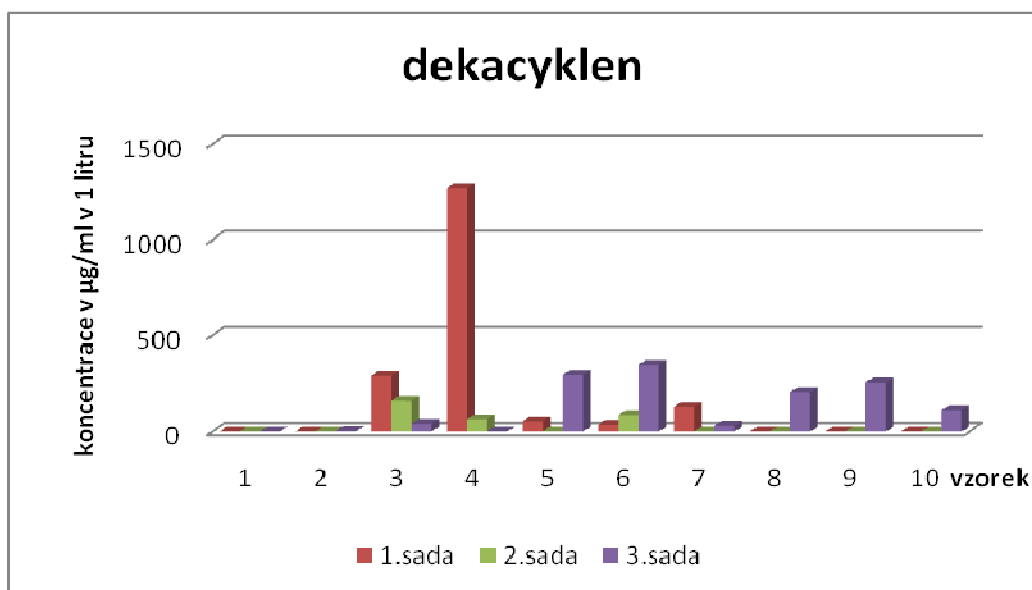
Obr. 48: Zastoupení sloučenin dibenzo[a,e]fluoranthenu v jednotlivých sadách



Obr. 49: Zastoupení sloučenin dibenzo[a,i]pyrenu v jednotlivých sadách



Obr. 50: Zastoupení sloučenin nafto[2,3-a]pyrenu v jednotlivých sadách



Obr. 51: Zastoupení sloučenin dekacyklenu v jednotlivých sadách

Na uvedených grafech lze zhodnotit zastoupení sloučenin v reálných vzorcích. Je zde patrné, že různorodost porovnávaných sad koncentrací PAU v odpadních vodách je závislá na podmínkách, při kterých se odpadní voda vypouští z technologických provozů. Jedná se o podmínky:

- výrobní, zda technologický proces je v plném provozu, nebo je dílčí provoz odstaven (údržba, oprava, závodní dovolená apod.)
- klimatické, především se jedná o meteorologické vlivy
- ostatní vlivy (nespecifikovatelné důvody)

U reálných vzorků č. 1, které byly odebírány ze začátku čistícího procesu, se předpokládalo největší znečištění odpadní vody. Měřením bylo prokázáno, že se předpokládané největší znečištění neprojevovalo. Příčinou toho mohly být okrajové podmínky, například déšť, který mohl koncentraci odebíraných vzorků z antracenové jímky o určitém objemu snížit.

Ostatní vzorky byly odebírány vždy na vstupu (surová voda) a výstupu (vyčištěná voda) z jednotlivých provozů. Je průkazné, že při čistícím procesu jednotlivých provozů se vstupující odpadní vody v koncentracích sloučenin prokazatelně lišily od odpadních vod vystupujících.

Z vizuálního průzkumu reálných vzorků bylo jasné pozorovatelné, že se od sebe liší svoji hustotou, barevností a organoleptickými vlastnostmi.

6 ZÁVĚR

Práce byla zaměřena na optimalizaci stanovení vysokomolekulárních polyaromátů v odpadních vodách. Analýza byla provedena za použití vysokoúčinné kapalinové chromatografie při gradientové eluci v nevodném prostředí.

Vzorky odpadní vody, které byly odebrány v podniku DEZA a.s., byly izolovány pomocí extrakce kapalina-kapalina. Získaný extrakt obsahoval vysokomolekulární polyaromáty, balastní látky, alifatické uhlovodíky a nečistoty, které byly odstraněny pomocí sloupcové chromatografie na silikagelové koloně. Eluce frakce obsahující polyaromatické uhlovodíky byla kontrolována pomocí fluorescence polyaromátů vyvolané ozářením chromatografického sloupce UV zářením o vlnové délce 365 nm.

V dalším kroku byly od sebe frakcionovány nízkomolekulární a vysokomolekulární polyaromáty, neboť kompletní separace takto komplikované skupiny látek by byla velmi obtížná jednak z důvodů rozdílnosti chromatografických vlastností, jednak i výrazných rozdílů v jejich zastoupení. K tomuto účelu bylo využito HPLC s UV detekcí, a specifických vlastností aminopropylsilikagelové kolony v systému normálních fází, kdy retenční časy analytů stoupají s jejich rostoucí molekulovou hmotností.

Konečné stanovení proběhlo pomocí HPLC s UV/VIS-DAD a FLD detekcí, kde bylo cílem dosáhnout dostatečného rozdělení jednotlivých analytů a pokusit se o stanovení těchto analytů v reálném vzorku.

Tato fáze byla úspěšná především pro stanovení polyaromátů koronenu, dekacyklenu, nafto(2,3-a)pyrenu, dibenzo(a,i)pyrenu, které se v reálných vzorcích objevovaly nejčastěji a v největších koncentracích. Ostatní sloučeniny byly zastoupeny v menší míře nebo pod mezí detekce. Celkově bylo možné analyty jen velmi obtížně kvantifikovat, neboť odebrané vzorky obsahují zřejmě velké množství podobných sloučenin, případně derivátů, které koelucí ruší stanovení sledovaných látek.

Lze konstatovat, že technologický provoz odpadních vod v podniku DEZA, a.s., je plně funkční. Postupným čištěním jednotlivých technologických provozů se mění koncentrace stanovovaných sloučenin. Na stanovení těžkých polyaromatických uhlovodíků v odpadních vodách má nesporný vliv jejich molekulová hmotnost, protože se stoupající molekulovou hmotností klesá jejich rozpustnost ve vodě.

Z výsledků vyplývá, že se postup postupné frakcionace analytů osvědčil. Je zde však ještě mnoho prostoru pro stanovení dalších experimentů a optimalizací pro další zkoumání této problematiky z hlediska ochrany životního prostředí.

7 LITERATURA

- [1] Holoubek I., Kočan A., Holoubková I., Kohoutek J., *Podklady pro důvodovou zprávu pro ratifikaci Protokolu o POPs*. [online]. Brno, listopad 1999. [cit. 2009-04-04]. Dostupné z: <<http://recetox.muni.cz/res/file/reporty/tocoen-report-151-id436.pdf>>.
- [2] Mikošková, J., Čáp, L., Lemr, K.: Postupy izolace polyaromatických uhlovodíků a polychlorovaných bifenyly při jejich stanovení. *Chemické listy*, 2004, roč. 98, č. 2, s. 80-85. ISSN 0009-2770.
- [3] Holoubek, I. (projekt manager), Adamec, V., Bartoš, M., Černá, M., Čupr, P., Bláha, K., Demnerová, K., Drápal, J., Hajšlová, J., Holoubková, I., Jech, L., Klánová, J., Korourek, V., Kohoutek, J., Kužilek, V., Machálek, P., Matějů, V., Matoušek, J., Matoušek, M., Mejstřík, V., Novák, J., Ocelka, T., Pekárek, V., Petira, K., Provazník, O., Punčochář, M., Rieder, M., Ruprich, J., Sánka, M., Tamaniová, M., Vácha, R., Volka, K., Zbíral, J.: Projekt GH/CEH/O1/003: *Úvodní národní inventura persistentních organických polutantů v České republice*. [online] Brno, srpen 2003. (doplněno 2005), [cit. 2009-04-16]. Dostupné z: <http://recetox.muni.cz/projekty/Unido/narodni_inventura_pops.htm>.
- [4] Baek, S. O., Field, R. A., GoldStone, M. E., Kirk, P. W., Lestes J. N., Perry, R.: A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons – sources, fate and behavior. *Water Air Soil Poll.* 1991. s. 279-300
- [5] Smolíková, D.: Polycyklické aromatické uhlovodíky. *Sedmá generace*, 2001. č. 4, s. 2-3, ISSN 1212-0499.
- [6] Holoubek, I.: Osud polycyklických aromatických uhlovodíků v prostředí. In *Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU): sborník referátů ze semináře, Praha 15. listopadu 1995*. Ed. Zdeněk Čížek. vyd. BIJO TC, Praha 1995, s. 23-66.
- [7] Tomaniová, M., Kocourek, V., Hajšlová, J.: Polycyklické aromatické uhlovodíky v potravinách. *Chemické listy*, 1997, roč. 91, č. 5, s. 357–366. ISSN 0009-2770.
- [8] Havel, M.: *Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)*. [online]. 2005, [cit. 2009-02-04]. Dostupné z: <<http://bezjedu.arnika.org/chemicka-latka.shtml?x=610570>>.
- [9] Hocman, G.: *Chémia a karcinogenita*. 1. vydání, vyd. Bratislava: ALFA, 1986. 136 s.
- [10] Obrázek URL: <<http://home.sprintmail.com/~fetzerhaus/fetzpahsconsulting/index.html>>. [cit. 2009-04-01].
- [11] Pecka, K.: Polycyklické aromatické uhlovodíky – vznik, složení, chování, vlastnosti. In *Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU): sborník referátů ze semináře, Praha 15. listopadu 1995*. Ed. Zdeněk Čížek. vyd. BIJO TC, Praha 1995, s. 11-22.
- [12] Sander, L. C., Wise, S. A.: Polycyclic aromatic hydrocarbon structure index, *Special Publication*, Washington, 1997. 105 s.
- [13] Hensbergen, P. J., van Gestel, C. A. M.: Combinatie-toxiciteit in het terrestrische milieu. TCB Rapport R04, Den Haag, 1995.
- [14] Kalf, D. F., Crommentuijn, G. H., Posthumus, R., van de Plassche: Environmental quality object for 10 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Ecotoxicology and Environmental safety*, Bilthoven vol. 36, 1997. s. 89 - 97
- [15] I. Holoubek, Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) v prostředí. Český ekologický ústav a odbor ekologických rizik a monitoringu MŽP ČR, 1996.

- [16] M. M. C. Ferreira, *Chemosphere* 44, 125, 2001.
- [17] International Union of Pure and Applied Chemistry: A guide to IUPAC nomenclature of organic compounds. Panico, R., Powell, W. H., Richter, J. - C. (Eds.), Blackwell Science Ltd. Český překlad: Kahavec, J., Liška, F., Paleta, O. *Průvodce názvoslovím organických sloučenin podle IUPAC*, doporučení 1993. 1. vyd, Praha: Academia, 2000. 220s.
- [18] Fetzer, J. C.: Large ($C \geq 24$) polycyclic Aromatic Hydrocarbons: chemistry and analysis, vol. 158: John Wiley & Sons, 2000. 288p. ISBN 0-471-36354-5
- [19] Harvey, R. G.: *Polycyclic aromatic hydrocarbons*. Wiley – VCH, New York, 1997. 667 pp.
- [20] Kužílek, V.: *Polycyklické aromatické uhlovodíky v hydrosféře*. 1. vyd. Praha: Výzkumný ústav vodohospodářský T.G. Masaryka, 1994. 55 s. ISBN: 80-901181-6.
- [21] Office for official publications of the European Communities: Ambient air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), In: Position Paper Annexes Luxembourg 2001.
- [22] Kocourek, V., Hajšlová, J., Tomaniová, M.: *Přehled imisní zátěže agrárního ekosystému vybranými prioritními organickými polutanty. Projekt VVF: PROJ/2002/10/deklas*. Praha, 2003.
- [23] Kummerová, M.: *Studium vlivu polycyklických aromatických uhlovodíků na rostliny*. Habilitační práce. Masarykova univerzita, Brno, 1997. s. 88 + 7 příloh
- [24] Hůnová, I., Janoušková, S.: *Úvod do problematiky znečištění venkovního ovzduší*. Praha: Karolinum, 2004. s. 146.
- [25] Vymětal, J., Plesník, M.: Zpracování černouhelného dehtu a smoly 1. vyd. Valašské Meziříčí DEZA, 1994. 225 s.
- [26] Lintelmann J, Katayama A, Kurihara N, Shore L, Wenzel A.: Endocrine disruptors in the environment. *Pure and Appl. Chem.* 2003. s. 631-681.
- [27] Stratil, P., Kubáň V.: Exogenní karcinogeny v potravinách a karcinogeny vznikající při jejich technologickém zpracování. *Chemické listy*, 2005. roč. 99, č. 1, s. 3-12. ISSN 0009-2770.
- [28] Lin, C.H., Huang, X. W., Kolbanovskii, A., Hilnegety, B. E., Amin, S., Broyde S., Geacintov, N. E., Patel, D. J.: Molecular topology of polycyclic aromatic carcinogens determines DNA adduct conformation: A link to tumorigenic activity. *J. Mol. Biol.* 306, 2001. s. 1059-1080.
- [29] Holoubek I.: *Chemie životního prostředí III: Vybrané typy environmentálních polutantů*. [online]. Brno 2008. [cit. 2009-03-21].
Dostupné z: <http://www.recetox.muni.cz/res/file/prednasky/holoubek/chzp-III-2008/CH%C5%BDP_III_05_PAHs_01.pdf>.
- [30] Cajthaml, T., Pacáková, V., Šásek, V.: Mikrobiální degradace polycyklických aromatických uhlovodíků. *Chemické listy*, 2001. roč. 95, č. 7, s. 404-410. ISSN 0009-2770.
- [31] L. Cavalieri, S. Higginbotham, N.V.S. RamaKrishna, P.D. Devanesan, R. Todorovic, E.G. Rogan and S. Salmasi: Comparative dose—response tumorigenicity studies of dibenzo[a,l]pyrene versus 7, 12-dimethylbenz[a]anthracene, benzo[a] and two dibenzo[a,l]pyrene dihydrodiols in mouse skin and rat mammary gland. *Carcinogenesis* Volume 12, Number 10 pp. 1939-1944.
- [32] Dohányos M., Koller J., Strnadová N., *Čištění odpadních vod*. 1.vyd. Praha: VŠCHT, 1995. 177 s. ISBN 80-7080-207-3.

- [33] Malý J., Malá J.: *Chemie a technologie vody*. vyd. 1. Brno: NOEL 2000, 1996. 197 s. ISBN: 80-86020-13-4.
- [34] Horáková M., et al.: *Analytika vody*. vyd. 2. Praha: VŠCHT, 2003. 335s. ISBN: 80-7080-520.
- [35] Fremrová L., Pitter P., Břízová, E., Franče P.: *Podklady pro Ministerstvo životního prostředí k provádění Protokolu o PRTR - přehled metod měření a identifikace látek sledovaných podle Protokolu o registrech úniků a přenosů znečišťujících látek v únicích do vody*, Hydroprojekt CZ a.s., [online]. MŽP Praha, 2007. [cit. 2009-03-25]. Dostupné z:
<http://www.irz.cz/dokumenty/irz/metody_mereni/odber_vzorku_vod_a_kalu.pdf>.
- [36] Sommer, L., et al.: *Základy analytické chemie II*. 1. vyd. Brno: VUTIUM, 2000. 343s. ISBN 80-214-1742-0.
- [37] DEZA a.s., [online]. únor 2009. dostupné z: www.deza.cz
- [38] Vymětal J., David L., Kořenek P.: *Výroba anthracenu a naftalenu* DEZA a.s., 1. vyd. Valašské Meziříčí DEZA, 1997. 150 s.
- [39] Hrabec B., slovní sdělení
- [40] Klouda, P.: *Moderní analytické metody*. 2. vyd. Ostrava: Nakladatelství Pavel Klouda, 2003. s. 9-54. ISBN 80-86369-07-2.
- [41] Štulík, K. a kol.: *Analytické separační metody*. 1. vyd. Praha: KU Praha, 2005. s. 264. ISBN 80-246-0852-9.
- [42] Popl, M., Fährnich J.: *Analytická chemie životního prostředí*. 4. vyd. Praha: VŠCHT, 1999. s. 94-178. ISBN 80-7080-336-3.
- [43] Volka K., a kol.: *Analytická chemie II*. 1.vyd. Praha: VŠCHT, 1997. s. 236. ISBN 80-7080-227-8.
- [44] Popl, M.: Stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků. In *Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU): sborník referátů ze semináře, Praha, 15. listopadu 1995*. Ed. Zdeněk Čížek. Praha: BIJO TC, 1995, s. 95-111.
- [45] Popl, M., Fährnich, J.: *Analytická chemie životního prostředí*. 4. vyd. Praha: VŠCHT, 1999. 218 s. ISBN 80-7080-336-3.
- [46] Šmídl, P., Pospíšil, M., Pecka, K.: Problémy izolace a stanovení polyaromatických uhlovodíků. *Chemické listy*, 1989, sv. 83, s. 11-28. ISSN 0009-2770.
- [47] Dean J.R.: *Methods for environmental trace analysis*. Chichester: vyd. John Wiley & Sons, 2003. s. 144 – 147. ISBN 0-470-84422-1.
- [48] ČSN 75 7554: 1998. Jakost vod- Stanovení vybraných polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) – Metoda HPLC s fluorescenčním, a metoda GC s hmotnostním detektorem. Praha: Český normalizační institut, 1996. 20 s.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PAU, PAHs	polycyklické aromatické uhlovodíky
LMW	nízkomolekulární
HMW	vysokomolekulární
LSC	kapalinová adsorpční chromatografie (sloupcová chromatografie)
LLC	rozdělovací kapalinová chromatografie
LC	kapalinová chromatografie
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie (High-performance liquid chromatography)
NPC	chromatografie na normálních fázích
RPC	chromatografie na reverzních fázích
NP-HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie na normálních fázích
UV/VIS, UV-VIS	spektrometrie v UV-VIS oblasti
UV-DAD	spektrofotometrický detektor s detekcí diodovým polem
FLD	fluorescenční detekce
DAD	detekce diodovým polem
RVO	rotační vakuová odparka
LOD	mez detekce
LOQ	mez stanovitelnosti
US EPA	Agentura pro ochranu životního prostředí Spojených států amerických
K_{ow}	rozdělovací koeficient oktanol/voda
DCM	dichlormethan
ACN	acetonitril
n-C ₆	n-hexan
Cor	koronen
DbaeF	dibenzo[a,e]fluoranthén
DbaeP	dibenzo[a,e]pyren
DbahP	dibenzo[a,h]pyren
DbaiP	dibenzo[a,i]pyren
DbalP	dibenzo[a,l]pyren
N23aP	nafto[2,3-a]pyren
Deca	dekacyklen
5-MeChr	5-methylchrysen
CPcdP	cyklopenta[c,d]pyren
BbF	benzo[a]fluoranthén
BkF	benzo[k]fluoranthén
BjF	benzo[j]fluoranthén
DbahA	dibenzo[a,h]antracen
BaP	benzo[a]pyren
BghiP	benzo[g,h,i]pyren
Chr	chrysen

9 PŘÍLOHY

- 9.1 Fotografie z podniku DEZA a.s.
- 9.2 Blokové schéma čištění vod
- 9.3 Stav provozů
- 9.4 Data z DEZY

9.1 Fotografie z podniku DEZA a.s.

CHČOV – chemické čištění odpadních vod



Ozonizace – slouží na odstranění kyanidů z odpadní vody



CVA – Chladicí voda pro chlazení technologických celků je zajištěna 2 cirkulačními okruhy s čerpacími stanicemi, nadzemními rozvody a chladicími věžemi.

- CVA - zásobuje provoz benzol a CHČOV
- CVB - zásobuje zbytek závodu



BČOV – biologické čištění odpadních vod

Slouží k čištění odpadních vod z těchto zdrojů: vyčištěné odpadní vody z CHČOV, mírně znečištěné odpadní vody z provozů, odváděné chemickou kanalizací, splaškové odpadní vody odváděné splaškovou kanalizací, odluky z chladicích okruhů (odluhová kanalizace)



Spalovna – spalovna nebezpečných odpadů (pevných, kašovitých, kapalných). Spalování probíhá v rotační peci s dohořivací komorou, která zajišťuje předepsanou zdržnou dobu spalín 2 sec. při teplotě 900 °C.



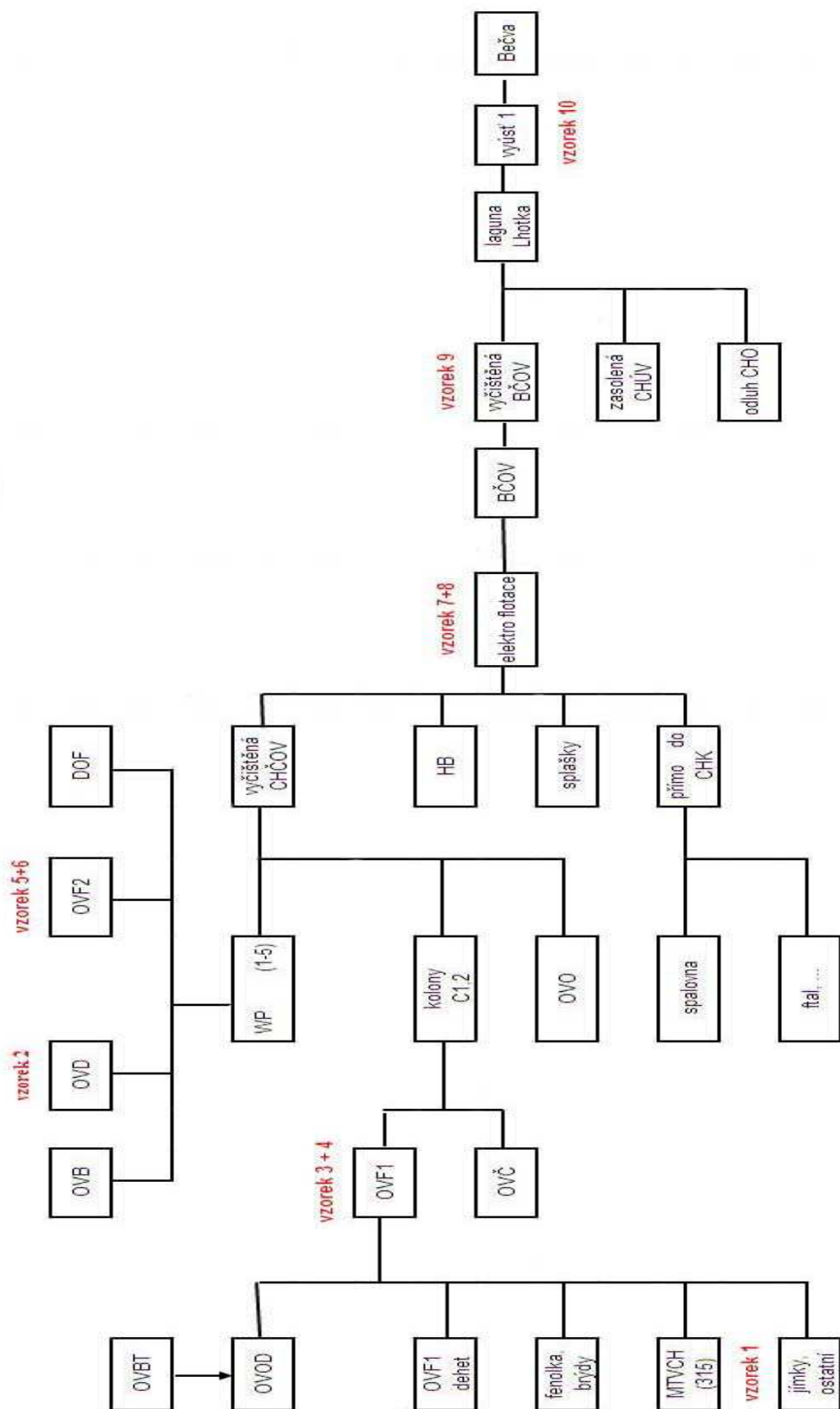
Filtrace – probíhá na pískových filtrech a odstraňuje nerozpustné látky



Laguna – je biologický rybník, poslední proces čištění, odpadní voda je zde zadržovaná 1. týden a světelnými a dalšími podmínkami je zde voda ještě dočišťována



9.2 Blokové schéma čištění vod



9.3 Stav provozů

provoz 18. 03. 2009	v provozu	odstaven
dehtová		x
antracen	x	
naftalen	x	
dioktyl	x	
ftalanhydrid	x	
benzolka	x	
fenolka	x	
MTVCH	x	

provoz 25. 03. 2009	v provozu	odstaven
dehtová	x	
antracen	x	
naftalen	x	
dioktyl	x	
ftalanhydrid	x	
benzolka	x	
fenolka	x	
MTVCH	x	

provoz 01. 04. 2009	v provozu	odstaven
dehtová	x	
antracen	x	
naftalen	x	
dioktyl	x	
ftalanhydrid	x	
benzolka	x	
fenolka	x	
MTVCH	x	

9.4 Data z DEZY

Odběr 18. 3. 2009

Surová voda

Reálný Vzorek	provoz	hod.	CHSK (mg O ₂ /l)	Fenoly (mg/l)	pH	NH ₃ (mg/l)	H ₂ S (mg/l)	Benzol (mg/l)	Vodivost (μS)
2	OVD	6	88	5.6	8.3			<200	
		14	64	6.0	7.4				
		22	64						
4	Z ₃	6	6120	1175	7.0	646	1.7	1790	3920
6	OVF2 - Z5	6	536	166	9.1	10.2		780	1290

Surová voda

Reálný vzorek	provoz	hod.	pH	EL (mg/l)	Fe (mg/l)	Vodivost (μS)	NH ₃ (mg/l)	Pyridin (mg/l)	H ₂ S (mg/l)
7	flotace vstup	10	9.2	29.9	3.5	1131			0.00
		18	9.3	22.0					
		2	9.4	25.6					
8	flotace výstup	10	8.2	9.2	4.3	1150			
		18	8.8	8.5					
		2	8.8	9.1					

Vyčištěná voda

reálný vzorek	provoz	hod.	CHSK (mg O ₂ /l)	Fenoly (mg/l)	pH	EL (mg/l)	Fe (mg/l)	Vodivost (μS)	NH ₃ (mg/l)	Pyridin (mg/l)
9	vyčišt.filtr.	6	19.2	0.06	7.4	3.4	0.6	918	3.4	12.0
		14	18.4	0.05					3.4	
		22	16.0	0.05						

Surová voda

reálný vzorek	provoz	hod.	CHSK (mg O ₂ /l)	Fenoly (mg/l)	pH	NH ₃ (mg/l)	H ₂ S (mg/l)	Benzol (mg/l)	Vodivost (μS)	Pyridin (mg/l)
4	Z3	6	6120	1175	7.0	646	1.7	1790	3920	780
6	OVF2 - Z5	6	536	166	9.1	10.2		780	1290	
2	OVD	6	88	5.6	8.3			<200		
		14	64	6.0	7.4					
		22	64							

Vyčištěná voda

reálný vzorek	provoz	hod.	Fenoly (mg/l)	pH	NH ₃ (mg/l)	Benzol (mg/l)
5	OVF1	6				
		14	60.0			6720
		22	35.0			
7	OVF2	6	36.5			<200
		14	44.0			1050
		22	36.0			780

reálný vzorek	provoz	pH	CHSK _{Mn} (mg O ₂ /l)	CHSK _{Cr} (mg O ₂ /l)	Fenoly (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	NO ₂ (mg/l)	NO ₃ (mg/l)	N _{celk.anor} (mg/l)
10	Výúst' 1- (bio laguna)	7,4	17,6	64	0,06	1,3	0,22	58,8	17,6

reálný vzorek	provoz	P _{celk} (mg/l)	NL (mg/l)	CN _{toxické} (mg/l)	H ₂ S (mg/l)	NEL (mg/l)	Fluoridy (mg/l)	N _{celkový} (mg/l)
10	Výúst' 1- (bio laguna)	0,15	7	0,05	0	0,07	14,7	19,6

Odběr 25. 3. 2009

Surová voda

reálný vzorek	provoz	hod.	CHSK (mg O ₂ /l)	Fenoly (mg/l)	pH	NH ₃ (mg/l)	H ₂ S (mg/l)	Benzol (mg/l)	Vodivost (μS)
2	OVD	6	92	5,7	7.0			<200	
3	OVF1-Z1	6	12320	3427	9.0	2856	1803.0	500	1130
5	OVF2-Z6	6	544	102	7.6	20.4		500	926

Surová voda

reálný vzorek	provoz	hod.	pH	EL (mg/l)	Fe (mg/l)	Vodivost (μS)	NH ₃ (mg/l)	Pyridin (mg/l)	H ₂ S (mg/l)
7	flotace vstup	mimo	provoz						
8	flotace výstup	mimo	provoz						

Vyčištěná voda

reálný vzorek	provoz	hod.	CHSK (mg O ₂ /l)	Fenoly (mg/l)	pH	EL (mg/l)	Fe (mg/l)	Vodivost (μS)	NH ₃ (mg/l)	Pyridin (mg/l)
9	vyčišt. filtr.	6	16	0,03	7.0	4,1	0.9	701	1.7	<10

Vyčištěná voda

reálný vzorek	provoz	hod.	Fenoly (mg/l)	pH	NH ₃ (mg/l)	Benzol (mg/l)
4	OVF1	6	73.6			<200
6	OVF2	6	61.5			1150

reálný vzorek	provoz	pH	CHSK-Mn (mg O ₂ /l)	CHSK-Cr (mg O ₂ /l)	Fenoly (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	NO ₂ (mg/l)	NO ₃ (mg/l)	N _{celk.anor} (mg/l)
10	Výúst' 1- (bio laguna)	7,4	16	57	0,03	1,3	0,11	62,5	15,4

reálný vzorek	provoz	P _{celk} (mg/l)	NL (mg/l)	CN _{toxické} (mg/l)	H ₂ S (mg/l)	NEL (mg/l)	Fluoridy (mg/l)	N _{celkový} (mg/l)
10	Výúst' 1- (bio laguna)	0,21	5	0,1	0	<0.04	1,03	18,3

Odběr 1. 4. 2009

Surová voda

reálný vzorek	provoz	hod.	CHSK (mg O ₂ /l)	Fenoly (mg/l)	pH	NH ₃ (mg/l)	H ₂ S (mg/l)	Benzol (mg/l)	Vodivost (μS)
2	OVD	6	88	12.0	7.3			<200	
		14	80	12.0	6.6				
		22	56						
3	OVF ₁ -Z ₁	6	14400	2406	8.9	2414	1076.0	1980	8780
5	OVF ₂ -Z ₆	6	496	162	7.8	6.8		780	579

Surová voda

reálný vzorek	provoz	hod.	pH	EL (mg/l)	Fe (mg/l)	Vodivost (μS)	NH ₃ (mg/l)	Pyridin (mg/l)	H ₂ S (mg/l)
7	flotace vstup	6	7.5	46.5	4.9	780			0.01
		14	7.6	50.2					
		22	7.7	122.2					
8	flotace výstup	6	7.1	26.6	13.8	806			
		14	7.1	33.6					
		22	7.2	88.0					

Vyčištěná voda

reálný vzorek	provoz	hod.	CHSK (mg O ₂ /l)	Fenoly (mg/l)	pH	EL (mg/l)	Fe (mg/l)	Vodivost (μS)	NH ₃ (mg/l)	Pyridin (mg/l)
9	vyčišt. filtr.	6	26.4	0.05	7.1	9.8	1.7	650	3.4	<10.0
		14	21.6	0.10					3.4	
		22	20.8	0.10						

Vyčištěná voda

reálný vzorek	provoz	hod.	Fenoly (mg/l)	pH	NH ₃ (mg/l)	Benzol (mg/l)
4	OVF1	6	37.0			<200
		14	78.0			<200
		22	72.0			
6	OVF2	6	71.0			3480
		14	72.0			2750
		22	39.5			1050

reálný vzorek	provoz	pH	CHSK-Mn (mg O ₂ /l)	CHSK-Cr (mg O ₂ /l)	Fenoly (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	NO ₂ (mg/l)	NO ₃ (mg/)	N _{-celk.anor} (mg/l)
10	Výúst' 1- (bio laguna)	7,3	16	52	0,04	1,7	0,3	47,9	12,8

reálný vzorek	provoz	P _{-celk} (mg/l)	NL (mg/l)	CN _{-toxické} (mg/l)	H ₂ S (mg/l)	NEL (mg/l)	Fluoridy (mg/l)	N _{-celkový} (mg/l)
10	Výúst' 1- (bio laguna)	0,3	4	0,02	0	<0.04	1,3	16,2

Průběh čištění odpadních vod v roce 2008

Množství a průměrné rozborů vstupujících vod a vyčištěné vody

	objem [m ³]	průměrné rozborů [mg/l]						
		CHSK-Mn	fenoly	NH ₃	benzol	H ₂ S	pyridin	N-celk.
OVB	37 617	149	14,0	33	376			
OVD	124 172	82	6		228			
OVO	26 606							
OVF2	122 439	1 253	319	57	970			
OVČ	18 922			9 130		4 400		
OVF1	37 657	9 747	2 540	2 530	1 363	1 330	2 063	
DOF	22 113							
Tox. B	666							
OVOD	9 286	6 588	1 730	1 290	733	109	360	
Vyčištěná	399 478	242,4	22,2	52,6	204			93,3

Vstupující a vystupující znečištění v tunách, účinnost čištění v jednotlivých parametrech

	CHSK-Mn	fenoly	NH ₃	benzol	H ₂ S	pyridin	N-celkový
OVB	5,6	0,5	1,2	14,1			
OVD	10,2	0,7		28,3			
OVO	0,0	0,0					
OVF2	153,4	39,1	7,0	118,8		0,0	
OVČ			172,8		83,3		
OVF1	367,0	95,6	95,3	51,3	50,1	77,7	
DOF							
Tox. B	0,0	0,0	0,0		0,0	0,0	
OVOD	61,2	16,1	12,0	6,8	1,0	3,3	
Celkem	597,4	152,0	288,3	219,4	134,4	81,0	
Vyčištěná	96,8	8,9	21,0	81,5			37,3
účinnost [%]	84	94	93	63			

Průběh čištění na BČOV

Objem vyčištěných vod: 853387 m³

Průměrné rozborů [mg/l]

	vstup BČ	vyčištěná	výstup
CHSK-Mn	126,4	22,6	20,1
CHSK-Cr	304,0	71,4	63,4
BSK ₅	200,3	10,4	9,1
Fenoly	10,2	0,08	0,05
NH ₃	34,4	6,5	3,3
N-celkový	57,9	39,1	35,9
EL-benzen	11,3	3,7	
H ₂ S			0,00
Pyridin	86	11	1,0

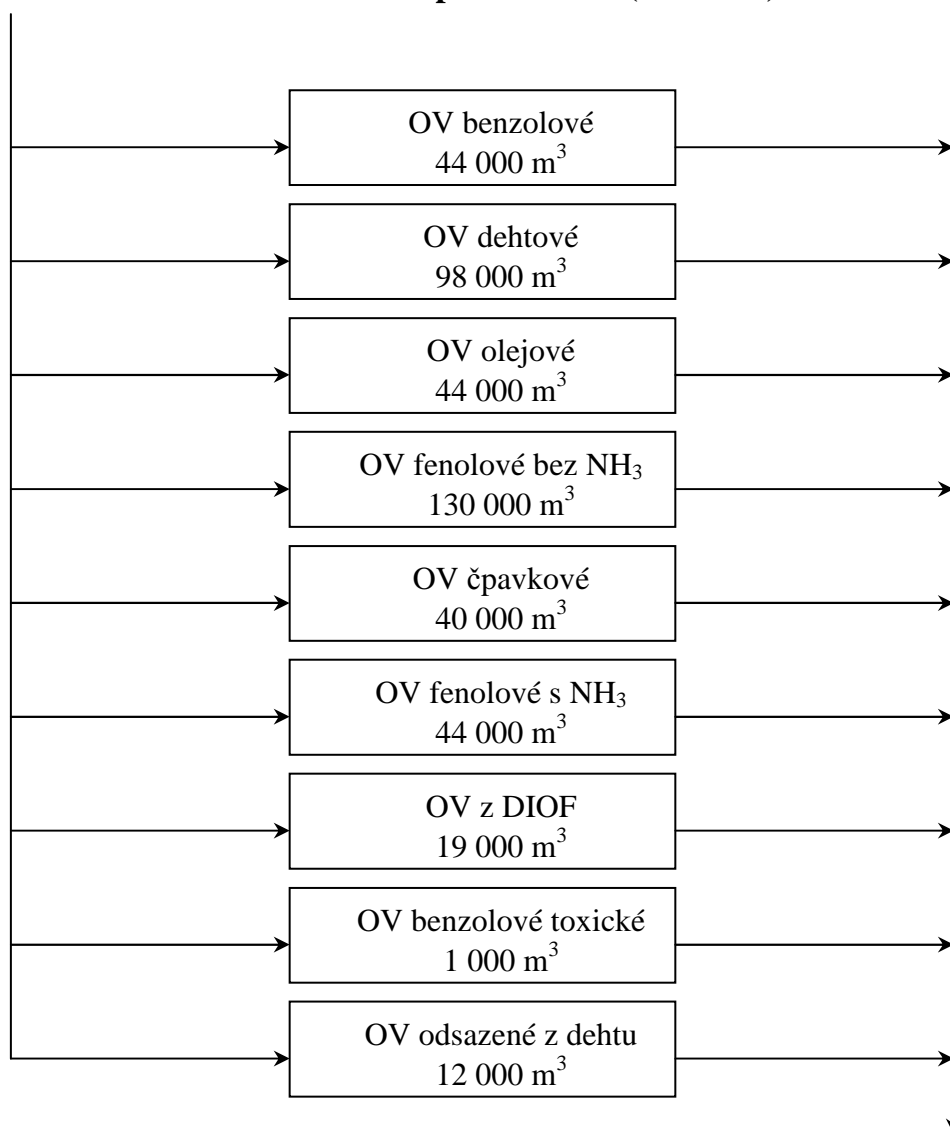
Znečištění v tunách

	vstup BČ	vyčištěná	výstup	%
CHSK-Mn	107,9	19,2	17,1	84,1
CHSK-Cr	259,4	60,9	54,1	79,1
BSK ₅	170,9	8,9	7,8	95,5
fenoly	8,7	0,07	0,04	99,5
NH ₃	29,4	5,5	2,8	90,5
N-celkový	49,4	33,4	30,6	38,0
EL-benzen	4,8	3,2		
H ₂ S			0,0	
pyridin	73,4	9,4	0,9	98,8

Celkový průběh čištění :

	CHSK-Mn	fenoly	NH ₃	aromáty	H ₂ S	pyridin
vstupní znečištění [t]	597,4	152,0	288,3	219,4	134,4	81,0
výstup do recipientu [t]	17,1	0,04	2,8	0,01	0,0	0,9
účinnost [%]	97,1	100,0	99,0	100,0	100,0	98,9

Zpracování odpadních vod Chemické čištění odpadních vod (CHČOV)



Výstup z CHČOV

- objem: 430 000 m³
- kvalita: CHSK_{Mn} 360 mg O₂/l, fenoly 32 mg/l, amoniak 70 mg/l, sulfan 10 mg/l, pyridin 100 mg/l

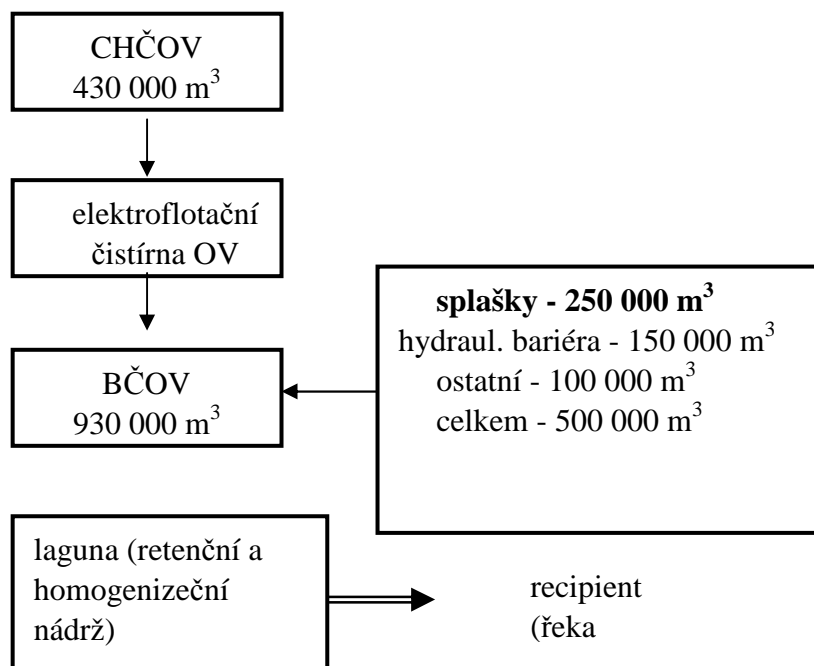
Použité metody čištění OV:

- neutralizace a srážení, koagulace, oddehtování (extrakce), odfenolování (extrakce), odbenzolování (desorpce), destilace

Účinnost čištění (účinnost v %, vstupní a výstupní znečištění v tunách) :

CHSK - 80% (840 t → 160 t)	fenoly - 95% (310 t → 14 t)
čpavek - 92% (380 t → 31 t)	benzol - 58% (205 t → 87 t)
sulfan - 99,7% (230 t → 0,7 t)	pyridin - 38% (70 t → 43 t)

Zpracování odpadních vod Biologické čištění odpadních vod (BČOV)



Účinnost čištění v jednotlivých parametrech:

(vstupní a výstupní znečištění v tunách, účinnost v %)

	vstup na BČOV	vyčištěná z BČOV	výstup do Bečvy	celková účinnost [%]
CHSK _{Mn}	128.1	19.4	17.3	86.5
CHSK _{Cr}	325.6	62.7	44.6	86.3
BSK ₅	149.5	8.5	6.2	95.9
Fenoly	10.5	0.08	0.06	99.5
NH ₃	22.6	23.9	20.5	9.1
N-celkový	46.1	43.0	38.3	16.8
EL-benzen	3.3	3.3	0.4	87.6
Pyridin	22.1	7.7	0.9	95.8